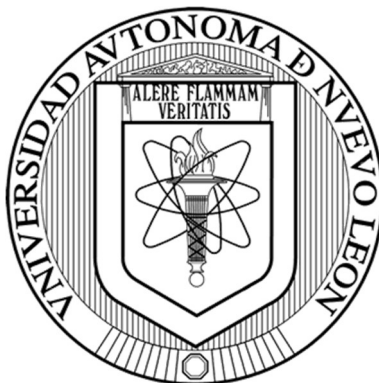


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ESTUDIO DE LA MEJORA DEL MÉTODO DE OGIHARA EN LA GENERACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 PARA EL DESARROLLO DE
SUPERHIDROFOBICIDAD EN DIFERENTES
SUSTRATOS CERÁMICOS

Presentado por:

I.Q. Oswaldo Saucedo Orozco

como requisito parcial para obtener el Grado de

Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Monterrey Nuevo León

Enero de 2021

Estudio de la mejora del método de Ogihara en la generación de nanopartículas de SiO₂ para el desarrollo de superhidrofobicidad en diferentes sustratos cerámicos.

Aprobación de la tesis.



Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

Director de tesis

Dra. Anabel Álvarez Méndez

Evaluador de tesis

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Evaluador de tesis

Dra. Erika Iveth Cedillo González

Evaluador de tesis

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub directora de estudios de posgrado

Agradecimientos

A mi familia, que siempre han mostrado todo su apoyo en los proyectos que he emprendido a lo largo de mi vida. Gracias a ellos nunca me he rendido para conseguir aquello que me he propuesto, por toda la fuerza y motivación brindada.

A mis compañeros de generación Aldo, Luis, Roberto, Yury, Alejandra, Andrea y Laura en quienes siempre encontraba la ayuda que necesitaba para seguir trabajando, ya sea en la teoría o en el laboratorio. Demostramos que la unión hace la fuerza y estoy realmente agradecido por el tiempo en el que trabajamos juntos.

A mis amigos y compañeros del laboratorio Abraham, Denisse, Manuel, América, Andrés, Daniela, Julio y Yareli por todas las horas de trabajo que hicieron más agradables gracias a su compañía y el apoyo que siempre me brindaron cuando más lo necesitaba.

A mi Asesor el Dr. Juan Jacobo por guiarme durante estos dos años de maestría, a mi comité tutorial, Dra. Anabel, Dra. Astrid, Dra. Erika, por todas sus observaciones y comentarios que ayudaron a mejorar la calidad de mis resultados.

A la Dra. Maria Chiara Bignozzi, el Dr. Giovanni Ridolfi, y la Dra. Adelia Albertazzi, así como a todos los investigadores del Centro Cerámico de Boloña que me estuvieron apoyando durante mi estancia de investigación realizada en Italia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada, a la Facultad de Ciencias Químicas y al Consejo Cerámico de Norte América - México (TCNA - México) por el apoyo económico y el uso de equipo durante el desarrollo del proyecto de Maestría.

Resumen

Oswaldo Saucedo Orozco

Fecha de graduación: Enero, 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Tesis: Estudio de la mejora del método de Ogihara en la generación de nanopartículas de SiO₂ para el desarrollo de superhidrofobicidad en diferentes sustratos cerámicos.

Número de páginas: 79

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de estudio: Procesos Sustentables.

Propósito y método de estudio: En la actualidad es posible observar cierto grado de deterioro en la mayoría de las construcciones en la infraestructura urbana de los países, como puede ser ennegrecimiento de las superficies o bien agrietamiento o desprendimiento de las capas exteriores del material, lo cual es originado, a través del paso del tiempo, por factores tales como la contaminación y la lluvia. Para disminuir el efecto causado por estos agentes, se propuso la generación de un recubrimiento superhidrofóbico a partir de nanopartículas de SiO₂, trietoxioctilsilano y etanol, sobre distintos materiales cerámicos usados comúnmente en la construcción.

Conclusiones y contribuciones: Se compararon los resultados del ángulo de contacto obtenidos, siguiendo la metodología presentada por Ogihara contra la metodología propuesta en este proyecto resultando un ángulo de contacto mayor para el recubrimiento obtenido en el proyecto. Los ángulos de contacto registrados fueron, en promedio, mayores a 150°, lo que indica la propiedad de superhidrofobicidad buscada. Además, a las piezas tratadas con el recubrimiento se les realizaron pruebas de resistencia al ataque químico y resistencia a las manchas, con las cuales se demostró que las piezas que contaban con el recubrimiento poseían una resistencia mayor para ambas pruebas que aquellas piezas sin recubrimiento. Adicionalmente se realizaron pruebas de adhesión sobre las piezas con recubrimiento para evaluar la pérdida de hidrofobicidad conforme se retiraban segmentos de cinta adhesiva de las superficies analizadas. Se efectuaron pruebas de autolimpieza con resultados satisfactorios para las piezas con recubrimiento, además de pruebas en exterior para registrar el comportamiento de las piezas en condiciones ambientales reales.

Firma del asesor:



Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

Tabla de contenido

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Materiales de construcción	1
1.2 Materiales cerámicos de construcción	3
1.3 Deterioro en Materiales cerámicos	4
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	6
2.1 Superhidrofobicidad	6
2.2 Rugosidad Jerárquica	7
2.3 Energía Superficial y ángulo de contacto	8
2.3.1 Ecuación de Young	11
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES	14
CAPÍTULO 4: HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA	17
4.1 Hipótesis	17
4.2 Objetivo General	17
4.3 Objetivos Específicos	17
4.5 Metas	18
4.5 Aportación Científica	18
CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA	19
5.1 Síntesis del recubrimiento	19
5.2 Caracterización del recubrimiento	20
5.2.1 Ángulo de contacto	20
5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido	21
5.2.3 Prueba de autolimpieza	22
5.2.4 Prueba de adhesión	24
5.2.5 Prueba de Resistencia al Ataque Químico	25
5.2.6 Resistencia a las manchas	29
5.2.7 Exposición a condiciones ambientales reales	30
5.3 Indicadores Ambientales GREENSCOPE	31
CAPÍTULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
6.1 Caracterización del recubrimiento	34
6.1.1 Espectroscopia Infrarroja	34
6.1.2 Ángulo de contacto y Energía superficial	37

6.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido	44
6.1.4 Pruebas de Autolimpieza.....	48
6.1.5 Pruebas de Adhesión	50
6.1.6 Resistencia al Ataque Químico	57
6.1.7 Resistencia a las Manchas	62
6.1.8 Pruebas en Exterior	65
6.2. Metodología GREENSCOPE	68
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	70
CAPÍTULO 8: RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO.....	72
CAPÍTULO 9: REFERENCIAS.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. IMAGEN ILUSTRATIVA DEL EMPLEO DE DIVERSOS MATERIALES CERÁMICOS EN LA CONSTRUCCIÓN: FACHADAS DE PIEDRA, TECHOS DE TEJA Y CALLES DE CONCRETO.	2
FIGURA 2. EJEMPLO DE DETERIORO EXHIBIDO EN CONSTRUCCIONES, A) ENNEGRECIMIENTO DE LA SUPERFICIE, B) DESPRENDIMIENTO DE MATERIAL EN ESTRUCTURAS	4
FIGURA 3. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS DISTINTOS TIPOS DE HUMECTABILIDAD SOBRE SUPERFICIES CON RUGOSIDAD JERÁRQUICA DE UN SÓLIDO: A) MODO CASSIE-BAXTER, B) MODO WENZEL.....	8
FIGURA 4. ILUSTRACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO DE UNA GOTA DE LÍQUIDO SOBRE LA SUPERFICIE DE UN SUSTRATO SÓLIDO.	9
FIGURA 5. EJEMPLO ILUSTRATIVO DE ALTERACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, A) INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE HABER DEPOSITADO LA GOTA SOBRE LA SUPERFICIE, B) DESPUÉS DE CIERTO TIEMPO.	10
FIGURA 6. EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL USO DEL ÁNGULO DE CONTACTO PARA OBTENER EL VALOR DEL ÁNGULO DE HISTÉRESIS.	11
FIGURA 7. ESQUEMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA OBTENER LAS IMÁGENES DEL ÁNGULO DE CONTACTO. 1) FUENTE DE ILUMINACIÓN, 2) SUSTRATO, 3) JERINGA DE VIDRIO DE 50 mL, 4) CÁMARA FOTOGRÁFICA 5) COMPUTADORA CON SOFTWARE PARA OBTENER EL ÁNGULO DE CONTACTO.	21
FIGURA 8. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE REMOCIÓN DE PARTÍCULAS DEPOSITADAS SOBRE UNA SUPERFICIE: A) SUPERFICIE CON RECUBRIMIENTO SUPERHIDROFÓBICO, B) SUPERFICIE LISA SIN RECUBRIMIENTO.	23
FIGURA 9. PIEZAS DE 5X5 CM ² CUBIERTAS POR POLVO DE LADRILLO.	24
FIGURA 10. DEMOSTRACIÓN DE APLICACIÓN DE PRUEBA DE ATAQUE QUÍMICO SOBRE SUSTRATOS CERÁMICOS.	27
FIGURA 11. ESPECTRO INFRARROJO DE NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ (NEGRO) Y NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ SUPERHIDROFÓBICAS OBTENIDAS SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DE OGIHARA (ROJO).	35
FIGURA 12. ESPECTRO INFRARROJO DE NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ (NEGRO) Y NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ SUPERHIDROFÓBICAS OBTENIDAS MEDIANTE ETANOL Y TOS (VERDE).....	36
FIGURA 13. ESPECTRO INFRARROJO DE NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ (NEGRO) Y NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ SUPERHIDROFÓBICAS OBTENIDAS MEDIANTE PROPANOL Y TOS (AZUL).....	37
FIGURA 14. ÁNGULO DE CONTACTO PARA PIEZAS DE AZULEJO MEDIDO CON AGUA: A) SIN RECUBRIMIENTO, B) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO DE OGIHARA C) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO PROPUESTO EN ESTE PROYECTO.....	38
FIGURA 15. ÁNGULO DE CONTACTO PARA PIEZAS DE CONCRETO MEDIDO CON AGUA: A) SIN RECUBRIMIENTO, B) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO DE OGIHARA C) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO PROPUESTO EN ESTE PROYECTO.....	39
FIGURA 16. ÁNGULO DE CONTACTO PARA PIEZAS DE CANTERA MEDIDO CON AGUA: A) SIN RECUBRIMIENTO, B) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO DE OGIHARA C) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO PROPUESTO EN ESTE PROYECTO.....	40
FIGURA 17. ÁNGULO DE CONTACTO PARA PIEZAS DE TEJA MEDIDO CON AGUA A) SIN RECUBRIMIENTO, B) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO DE OGIHARA C) CON RECUBRIMIENTO UTILIZANDO EL MÉTODO PROPUESTO EN ESTE PROYECTO.	40
FIGURA 18. ÁNGULO DE CONTACTO MEDIDO CON ETILENGLICOL PARA AZULEJO: A) SIN RECUBRIMIENTO, B) CON RECUBRIMIENTO, PARA CONCRETO: C) SIN RECUBRIMIENTO, D) CON RECUBRIMIENTO, PARA CANTERA: E) SIN RECUBRIMIENTO, F) CON RECUBRIMIENTO, PARA TEJA: G) SIN RECUBRIMIENTO, H) CON RECUBRIMIENTO	42
FIGURA 19. MICROGRAFÍA DE CANTERA SIN RECUBRIMIENTO CON INCREMENTO DE 20000X.....	44
FIGURA 20. MICROGRAFÍA DE CANTERA CON RECUBRIMIENTO CON INCREMENTO DE 20000X.	45
FIGURA 21. MICROGRAFÍA DE CONCRETO SIN RECUBRIMIENTO CON INCREMENTO DE 20000X.....	46
FIGURA 22. MICROGRAFÍA DE CONCRETO CON RECUBRIMIENTO CON INCREMENTO DE 20000X.	46
FIGURA 23. MICROGRAFÍA DE TEJA SIN RECUBRIMIENTO CON INCREMENTO DE 20000X.	47

FIGURA 24. MICROGRAFÍA DE TEJA CON RECUBRIMIENTO CON INCREMENTO DE 20000X.....	48
FIGURA 25. PIEZAS SIN RECUBRIMIENTO SOMETIDAS A PRUEBA DE AUTOLIMPIEZA ANTES (IZQUIERDA) Y DESPUÉS (DERECHA) DE HABER SIDO REALIZADA LA PRUEBA: A) AZULEJO, B) CONCRETO, C) CANTERA Y D) TEJA.....	49
FIGURA 26. PIEZAS CON RECUBRIMIENTO SOMETIDAS A PRUEBA DE AUTOLIMPIEZA ANTES (IZQUIERDA) Y DESPUÉS (DERECHA) DE HABER SIDO REALIZADA LA PRUEBA: A) AZULEJO, B) CONCRETO, C) CANTERA Y D) TEJA.....	49
FIGURA 27. EVIDENCIA PRIMER PRUEBA DE ADHESIÓN A) PIEZA DE AZULEJO DURANTE LA PRUEBA DE ADHESIÓN, B) SEGMENTO DE CINTA ADHESIVA Y PIEZA DE AZULEJO DESPUÉS DE PRUEBA DE ADHESIÓN Y C) GOTA DE AGUA SOBRE LA SUPERFICIE DE LA PIEZA SOMETIDA A LA PRUEBA.....	51
FIGURA 28. ÁNGULO DE CONTACTO DE PIEZAS DE AZULEJO DURANTE PRUEBAS DE ADHESIÓN.	52
FIGURA 29. ÁNGULO DE CONTACTO DE PIEZAS DE CONCRETO DURANTE PRUEBAS DE ADHESIÓN.	53
FIGURA 30. ÁNGULO DE CONTACTO DE PIEZAS DE CANTERA DURANTE PRUEBAS DE ADHESIÓN.	54
FIGURA 31. ÁNGULO DE CONTACTO DE PIEZAS DE TEJA DURANTE PRUEBAS DE ADHESIÓN.	55
FIGURA 32. HUMECTABILIDAD EN ZONA INTERIOR DE LAS PIEZAS CON RECUBRIMIENTO: A) ANTES DE MOJAR LA PIEZA, B) DESPUÉS DE MOJAR LA PIEZA.....	56
FIGURA 33. RESULTADO DE LA PRUEBA DE ATAQUE QUÍMICO A PIEZAS DE AZULEJO. PIEZAS DEL LADO IZQUIERDO SIN RECUBRIMIENTO, LADO DERECHO CON RECUBRIMIENTO: A) CLORURO DE AMONIO, B) HIPOCLORITO DE SODIO, C) ÁCIDO CÍTRICO, D) HIDRÓXIDO DE POTASIO, E) ÁCIDO CLORHÍDRICO.....	58
FIGURA 34. RESULTADO DE LA PRUEBA DE ATAQUE QUÍMICO A PIEZAS DE CONCRETO. PIEZAS DEL LADO IZQUIERDO SIN RECUBRIMIENTO, LADO DERECHO CON RECUBRIMIENTO: A) CLORURO DE AMONIO, B) HIPOCLORITO DE SODIO, C) ÁCIDO CÍTRICO, D) HIDRÓXIDO DE POTASIO, E) ÁCIDO CLORHÍDRICO.....	60
FIGURA 35. RESULTADO DE LA PRUEBA DE ATAQUE QUÍMICO A PIEZAS DE TEJA. PIEZAS DEL LADO IZQUIERDO SIN RECUBRIMIENTO, LADO DERECHO CON RECUBRIMIENTO: A) CLORURO DE AMONIO, B) HIPOCLORITO DE SODIO, C) ÁCIDO CÍTRICO, D) HIDRÓXIDO DE POTASIO, E) ÁCIDO CLORHÍDRICO.	61
FIGURA 36. LÍQUIDO MANCHANTE DEPOSITADO SOBRE SUPERFICIE DE PIEZAS CON RECUBRIMIENTO: A) AZULEJO, B) CONCRETO, C) CANTERA Y D) TEJA.	63
FIGURA 37. MANCHAS DE LOS DIFERENTES LÍQUIDOS DEPOSITADOS EN PIEZAS CON RECUBRIMIENTO (DERECHA) Y SIN RECUBRIMIENTO (IZQUIERDA): A) AZULEJO, B) CONCRETO, C) CANTERA, Y D) TEJA.	64
FIGURA 38. PIEZAS SOMETIDAS A PRUEBA DE RESISTENCIA A LAS MANCHAS DESPUÉS DE SER LAVADAS: A) AZULEJO, B) CONCRETO, C) CANTERA, Y D) TEJA.	65
FIGURA 39. PIEZAS CON RECUBRIMIENTO EXPUESTAS A CONDICIONES AMBIENTALES REALES	66
FIGURA 40. GOTAS DE AGUA CONDENSADAS SOBRE PIEZAS CON RECUBRIMIENTO	66
FIGURA 41. ÁNGULO DE CONTACTO MEDIDO PARA LAS PIEZAS SOMETIDAS A CONDICIONES AMBIENTALES REALES.....	67

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE PRUEBA Y TIEMPO REQUERIDO PARA LA PRUEBA	26
TABLA 2. TENSIÓN SUPERFICIAL Y COMPONENTES POLAR Y DE DISPERSIÓN PARA LÍQUIDOS DE PRUEBA	42
TABLA 3 ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍA SUPERFICIAL PARA PIEZAS SIN RECUBRIMIENTO	43
TABLA 4. ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍA SUPERFICIAL PARA PIEZAS CON RECUBRIMIENTO	43
TABLA 5. CLASIFICACIÓN DE RESULTADOS ISO 10545-13:2016.....	62
TABLA 6 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS EMPLEADOS DE ACUERDO AL REGLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO.....	68
TABLA 7. FACTOR DE IRRITACIÓN	69

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales de construcción

En la construcción de la infraestructura de nuestro país como lo son edificios, puentes y carreteras es posible observar el uso de diversos materiales, entre los cuales se puede mencionar el concreto¹, la madera², el acero³ entre otros, siendo los materiales cerámicos algunos de los principales protagonistas de dichas construcciones, como se observa en la Figura 1, pudiéndose encontrar comúnmente en fachadas como piedras naturales, columnas, muros y monumentos que son contruidos con cemento. Otras presentaciones son los azulejos y tejas las cuales son fabricadas principalmente con arcillas.



Figura 1. Imagen ilustrativa del empleo de diversos materiales cerámicos en la construcción: fachadas de piedra, techos de teja y calles de concreto.

Actualmente se desarrollan tecnologías para combatir los desafíos que enfrentan las construcciones como son: el uso de sensores para vigilar las condiciones físicas de edificios y puentes, con la intención de poder actuar oportunamente ante cualquier problema que pudiera presentarse, así también se han desarrollado recubrimientos inteligentes capaces de desviar el calor que se absorbe por los vidrios de los edificios lo cual se traduce en un consumo eficiente de la energía. De manera similar se han creado recubrimientos que permitan poseer propiedades tales como la autolimpieza de sus superficies⁴ o bien evitar o retrasar el acumulamiento de hielo sobre las superficies⁵, que provoca el agrietamiento o desmoronamiento de los materiales de construcción⁶.

1.2 Materiales cerámicos de construcción

Materiales de concreto: El concreto es un material conformado por la mezcla de cemento, agua y agregados, los cuales están compuestos por grava, arena y piedra triturada o escoria. Mediante una reacción de cementación, la cual ocurre entre el agua y los componentes del cemento, se crea una matriz resistente que mantiene unidos a los agregados y proporciona una buena resistencia a la compresión⁴, siendo los principales compuestos encontrados en el cemento Portland el silicato tricálcico y el aluminato tricálcico⁷.

Materiales cerámicos de base arcilla: estos materiales son utilizados también en la construcción, en forma de losetas, como recubrimiento de espacios en interiores o bien en exteriores como fachadas. Un ejemplo de estos materiales son los productos de barro, los cuales consisten en arcilla porosa horneada a temperaturas relativamente bajas⁴. Dichos materiales presentan una gran porosidad, lo que provoca que puedan sufrir filtraciones de algún líquido, por lo que comúnmente se les puede observar con algún recubrimiento de vidrio esmaltado⁷.

Materiales de piedra natural: La cantera es una piedra natural que se extrae mediante operaciones mineras para ser ampliamente utilizada en la construcción⁸. La utilización de este tipo de materiales en las construcciones se remota a cientos de años atrás a lo largo de todo el mundo⁹. Este tipo de rocas ornamentales no presentan un aspecto homogéneo por lo que es normal que exhiban algunas imperfecciones y variaciones en su apariencia, lo cual forma parte de su atractivo decorativo¹⁰.

1.3 Deterioro en Materiales cerámicos

Desde hace mucho tiempo se ha sabido que la contaminación ambiental es un problema no sólo para la salud humana, sino también para el entorno urbano¹¹. La Figura 2 muestra algunos efectos causados por el agua en la superficie de un edificio en el área metropolitana de Monterrey N.L. Distintas construcciones en zonas urbanas presentan cierto nivel de deterioro en la superficie de los materiales, lo que acarrea una pérdida irreversible y compromete la integridad estructural del patrimonio cultural,¹² ya sean construcciones u obras de arte de piedra, la intervención y restauración de dichos elementos requieren actividades con elevados costos^{13,14}.



Figura 2. Ejemplo de deterioro exhibido en construcciones, a) ennegrecimiento de la superficie, b) desprendimiento de material en estructuras

Los principales contaminantes que afectan a los materiales rocosos son el material particulado y el dióxido de azufre¹⁵. Existen dos tipos de deposición de contaminantes sobre las superficies de las construcciones urbanas: la primera es la deposición seca, en la

cual el contaminante es transportando a la superficie del material por medio de una transferencia aerodinámica de gases, sin ayuda de los hidrometeoros. La segunda es la deposición húmeda la cual consiste en la transferencia de gases y trazas de partículas que se presentan en forma acuosa^{13,16}.

CAPÍTULO 2:

MARCO TEÓRICO

La humectabilidad de los materiales, hoy en día, representa un aspecto muy importante a considerar en el desarrollo de los materiales. Por ejemplo, es posible que se desee aumentar la humectabilidad de un material para optimizar los procesos de recubrimiento de películas, pinturas o adhesivos. Por otro lado, es recomendable que una superficie presente baja humectabilidad cuando se desea evitar el contacto con algún líquido que pueda alterar el funcionamiento de dichos materiales, dando como resultado la oxidación o mineralización sobre la superficie del material¹⁷.

2.1 Superhidrofobicidad

Se considera que una superficie es hidrofóbica cuando una gota de agua posada sobre ésta, presenta un ángulo de contacto estático entre 90° y 150° ; si llegase a ser mayor a 150° entonces se dice que la superficie es superhidrofóbica¹⁸. Dicha característica es lograda principalmente de dos maneras, la primera es generando una rugosidad jerárquica, la cual combina estructuras de tamaño micrométrico sobre las cuales se depositan nanopartículas, las cuales son generalmente SiO_2 , TiO_2 o ZnO ^{19,20}, provocando que pequeñas cantidades de aire queden atrapadas cuando la superficie es humedecida; esto es de gran interés debido a que el aire es completamente hidrofóbico (ángulo de contacto= 180°), lo que impide que el líquido se adhiera en esa parte de la superficie. La segunda manera es

disminuyendo el valor de la energía superficial. Para esto comúnmente se utilizan alquilsilanos, perfluoroalquilsilanos, ácidos grasos de cadena larga o polímeros perfluorados por mencionar algunos²¹. Tener superficies cuya energía superficial sea menor a la tensión superficial de un líquido depositado sobre dicho material permite que las gotas mantengan una forma semiesférica.

2.2 Rugosidad Jerárquica

La rugosidad jerárquica es uno de los métodos más utilizados para el desarrollo de superficies superhidrofóbicas. El ejemplo más utilizado y encontrado en la naturaleza es la hoja de loto, la cual posee una rugosidad jerárquica que le permite desarrollar un ángulo de contacto de alrededor de 160° . El objetivo principal de la rugosidad jerárquica es aumentar la cantidad de aire que se encuentra entre la gota y la superficie del material para que de este modo aumente la hidrofobicidad del material.

Una gota en una superficie rugosa humedecida se puede presentar de dos maneras: la primera es el caso de Cassie-Baxter, donde la gota se mantiene suspendida sobre las asperezas de la superficie²², lo cual permite que la gota presente una mayor movilidad en dicha superficie, y la segunda es el caso de Wenzel, en la cual la gota penetra las asperezas de la superficie y ocasiona una fijación del líquido con la superficie, impidiendo que ésta se pueda mover libremente, a pesar de que pueda presentar un ángulo de contacto mayor a 150° , que es lo que pasa comúnmente en estos casos²³, como se observa en la Figura 3.

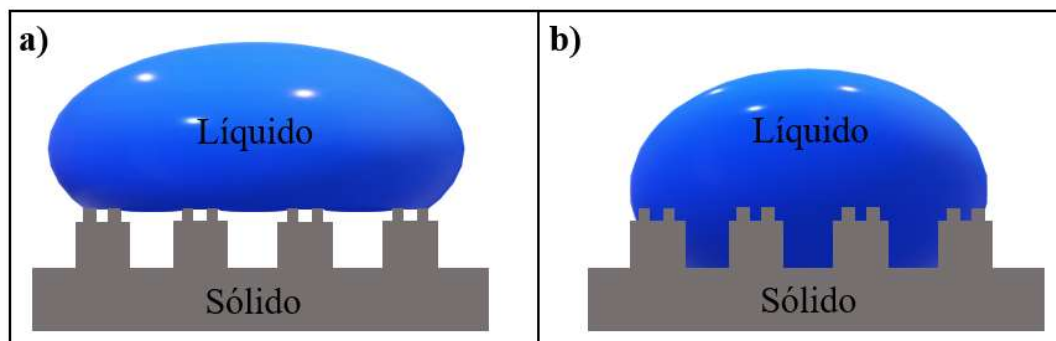


Figura 3. Representación gráfica de los distintos tipos de humectabilidad sobre superficies con rugosidad jerárquica de un sólido: a) modo Cassie-Baxter, b) modo Wenzel.

2.3 Energía Superficial y ángulo de contacto

La energía superficial, también llamada tensión superficial, es asociada a la energía libre de Gibbs, puede ser considerada como la energía de los enlaces atómicos insaturados presentes en la superficie de cada sólido²⁴. La energía superficial de un sólido puede ser determinada mediante la medición del ángulo de contacto que se forma entre la superficie del sólido y una gota de líquido depositada sobre el mismo. El ángulo de contacto ha sido utilizado para el estudio de la energía superficial y para predecir la humectabilidad y adhesión de algunos recubrimientos sobre la superficie del material, lo cual es de gran importancia, ya que permite optimizar procesos industriales de elaboración de recubrimientos y películas aplicados a gran cantidad de productos.

La medición del ángulo de contacto se define como el ángulo interno formado por la línea tangente a la gota del líquido que intercepta el punto en el que se encuentran el sólido, el líquido y la atmósfera en la que se lleva a cabo la prueba. Como se observa en la Figura 4.²⁵

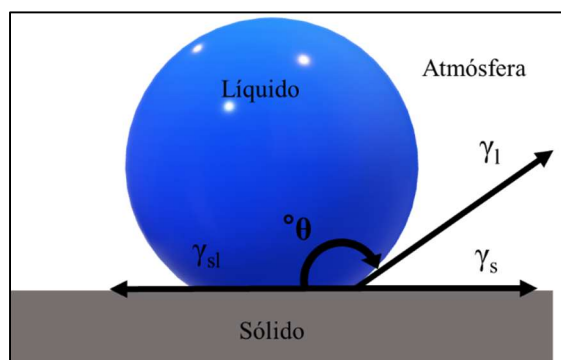


Figura 4. Ilustración del ángulo de contacto de una gota de líquido sobre la superficie de un sustrato sólido.

Donde:

γ_l = Tensión superficial del líquido.

γ_s = Energía superficial del sólido.

γ_{sl} = Energía interfacial de las fases sólido-líquido.

θ = Ángulo de contacto.

Medición del ángulo de contacto estático: En este tipo de medición el tamaño de la gota permanece constante durante el proceso de obtención del ángulo de contacto, sin embargo, esto no quiere decir que el ángulo de contacto no se vea afectado por interacciones con factores externos en el límite superficial de la gota, causando que el ángulo de contacto

cambie considerablemente con el tiempo. Dependiendo del tipo y el tiempo de duración de dichos efectos, el ángulo de contacto puede disminuir o aumentar con el tiempo, como se ilustra en la Figura 5

Dichas alteraciones podrían ser:

- Evaporación del líquido.
- Migración de surfactantes de la superficie del sólido a la superficie del líquido.
- Sustancias disueltas en la gota migrando a la superficie (o en dirección contraria).
- Reacción química entre el sólido y el líquido.
- El sólido siendo disuelto o hinchado por el líquido.

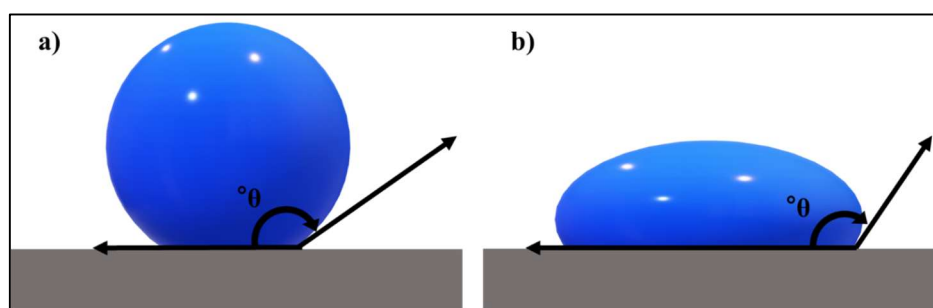


Figura 5. Ejemplo ilustrativo de alteración del ángulo de contacto estático en función del tiempo, a) inmediatamente después de haber depositado la gota sobre la superficie, b) después de cierto tiempo.

Con ayuda del equipo adecuado, como una cámara de alta velocidad, es posible medir el ángulo de histéresis, el cuál ayuda a definir si una superficie clasifica como superhidrofóbica o no; para esto se deposita una gota de agua sobre la superficie de una pieza con cierta inclinación y se obtiene la diferencia entre los ángulos de contacto como se muestra en la Figura 6. Cuando una gota de agua tiene forma esférica es capaz de rodar

sobre la superficie sin modificar su ángulo de contacto mientras lo hace. Si el ángulo de histéresis es mayor a 5° no se podrá definir a dicha superficie como superhidrofóbica.

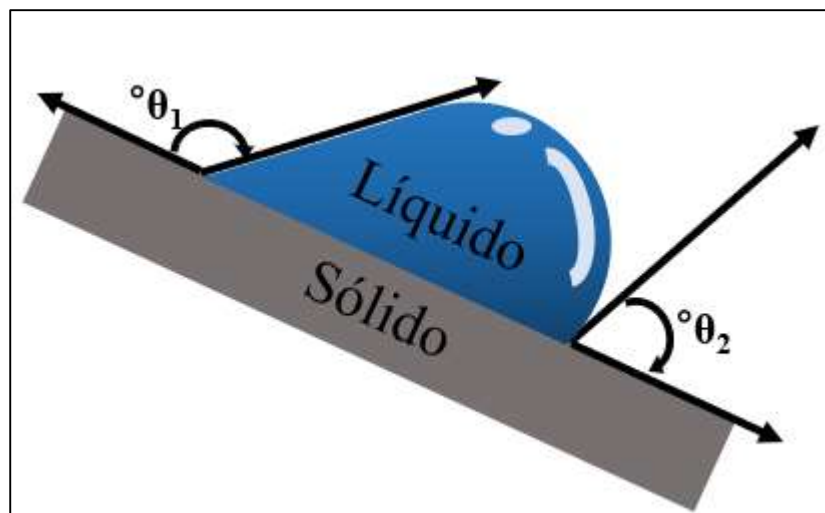


Figura 6. Ejemplo ilustrativo del uso del ángulo de contacto para obtener el valor del ángulo de histéresis.

2.3.1 Ecuación de Young

La ecuación de Young describe la relación de entre la energía superficial de un sólido y la tensión superficial de un líquido²⁶.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos\theta \quad I$$

Donde

γ_s = energía superficial del sólido

γ_l = tensión superficial del líquido

γ_{sl} = energía interfacial sólido-líquido y

θ = ángulo de contacto medido entre la gota del líquido y el sólido estudiado.

La energía superficial se puede dividir en sus respectivos componentes como lo sugirió Fowkes, quien asume que la energía libre superficial, ya sea de un sólido o un líquido, es la suma de sus componentes individuales:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^0 \quad 2$$

Donde γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h , γ_s^i , γ_s^{ab} son los componentes de dispersión, polar, puentes de hidrógeno, inducción y ácido-base, respectivamente, mientras que γ_s^0 se refiere a las interacciones restantes.

De acuerdo con Fowkes²⁷, el componente de dispersión de la energía superficial está conectada con las interacciones de London, que surgen de las fluctuaciones de los electrones del dipolo. Estas interacciones ocurren comúnmente en la materia y son resultado de la atracción entre átomos y moléculas adyacentes. Las fuerzas de London dependen del tipo de atracción mutua de los elementos en la materia y son independientes de otros tipos de interacciones.

Fowkes investigó, en su mayoría, sistemas de dos fases que contenían una sustancia ya sea líquido o sólido, en la que solo interacciones de dispersión estaban presentes. Realizando dicha consideración, Fowkes determinó la energía superficial correspondiente de la interfase sólido-líquido como se muestra a continuación:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad 3$$

Owens y Wendt²⁴ modificaron la idea de Fowkes al asumir que la suma de todos los componentes presentes del lado derecho de la ecuación 2, a excepción de γ_s^d , pueden ser considerados dentro de la componente de interacción polar γ_s^p . Por consiguiente, se puede obtener la siguiente ecuación:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5} \quad 4$$

Al combinar las ecuaciones 1 y 4 se puede obtener la siguiente relación:

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5} = 0.5\gamma_l(1 + \cos\theta) \quad 5$$

Debido a que se tienen dos incógnitas, γ_s^d y γ_s^p , en la ecuación 5, no es suficiente tener un solo ángulo de contacto, por lo que se necesitan utilizar dos líquidos distintos de los cuales se conozca su tensión superficial, así como los componentes: polar y de dispersión. Con los diferentes valores se obtienen dos ecuaciones que forman un sistema de ecuaciones con dos incógnitas:

$$x + ay = b(1 + \cos\theta_1) \quad 6$$

$$x + cy = d(1 + \cos\theta_2) \quad 7$$

Donde $x = (\gamma_s^d)^{0.5}$, $y = (\gamma_s^p)^{0.5}$, θ_1 y θ_2 son los ángulos de contacto de los líquidos utilizados a, b, c, y d son los coeficientes de los líquidos utilizados. Es recomendable utilizar un líquido con un componente polar dominante y otro con el componente de dispersión dominante, para que la ecuación sea afectada lo menos posible por los errores que acompañan la determinación de los coeficientes.

CAPÍTULO 3:

ANTECEDENTES

Uno de los mayores problemas que enfrentan los materiales cerámicos reportados en literatura es el deterioro causado por interacciones con el agua; muchas de estas publicaciones proponen como solución el desarrollo de recubrimientos superhidrofóbicos mediante diferentes técnicas. A continuación, se discuten algunas de las técnicas utilizadas por diferentes autores.

Se pueden apreciar trabajos como los de Hitoshi Ogiwara *et al.*^{28,29} en el que fabricaron películas de nanopartículas de SiO₂ transparentes, mediante el método spray coating, sobre sustratos de papel y vidrio en los que se probaron diferentes condiciones, modificando los factores que afectan la humectabilidad de la superficie de los sustratos. Observaron que, para obtener recubrimientos que manifestaran hidrofobicidad, era necesario que los agentes de acoplamiento de silano tuvieran cadenas de carbono mayores que el grupo hexilo, mostrando como incrementaba el ángulo de contacto conforme aumentaba la cantidad de carbonos en la cadena de los agentes de acoplamiento. Se elaboraron diferentes recubrimientos variando el tamaño de partícula, esto demostró que, al tener partículas de menor tamaño, se mejoraba la cobertura de la superficie, mientras que, con las partículas de mayor tamaño, se tenían espacios mayores sin cubrir, lo que dejaba expuesta la superficie hidrófila de los sustratos, lo cual disminuía el ángulo de contacto medido. Este inconveniente se pudo corregir aumentando la cantidad de material

depositado sobre el material, aunque la deposición en exceso de partículas para asegurar que toda la superficie estuviese cubierta provocó la pérdida de transparencia, lo que afectó la funcionalidad del material.

Xingang Li *et al.*³⁰ generaron una película superhidrofóbica sobre espuma de carburo de silicio mediante el método de deposición dip coating, midieron el ángulo de contacto del material antes del recubrimiento el cual resultó de 51°, posterior a la primera inmersión en la solución, el ángulo de contacto fue de 125°, es decir, obtuvieron una superficie hidrofóbica. Después de la tercera inmersión la superficie presentaba un ángulo de contacto mayor a 150°. Observaron que, conforme aumentaban el tiempo y número de inmersiones, la rugosidad del material también aumentaba lo que mejora la hidrofobicidad del material recubierto. Realizaron pruebas de estabilidad química y térmica donde se observó que el recubrimiento obtenido resistía muy bien el ataque de ácido, pero los enlaces OH⁻ situados en la superficie sin recubrimiento provocaban la disminución de la hidrofobicidad. Al realizar las pruebas de resistencia térmica se concluyó que el motivo de la disminución del ángulo de contacto a temperaturas mayores de 170 °C fue la degradación de la cadena orgánica.

Nanlin Yu *et al.*³¹ fabricaron un recubrimiento superhidrofóbico sobre sustratos de vidrio, mediante el uso de nanopartículas de SiO₂, resina epóxica, polidimetilsiloxano y un mineral llamado atapulgita, el cuál es un silicato de aluminio y magnesio con una área superficial alta comparado con otras arcillas utilizadas en la industria³². Comprobaron que el uso de resina epoxi mejora la adhesión del recubrimiento sobre el sustrato y la resistencia a la abrasión, además realizaron pruebas de humectabilidad y autolimpieza, las cuales consistieron en acercar una gota de agua de 6 µl mediante una aguja y presionarla

sobre la superficie para observar el proceso de humectabilidad; pero la gota de agua no se adhirió sino que se deformó al entrar en contacto con la superficie y al momento de retirar la aguja la gota regresó a su forma esférica. Para la prueba de autolimpieza se utilizó polvo de carbón activado para simular la suciedad sobre la superficie de la pieza colocada con una inclinación de 20° , el agua logró remover el polvo sin quedar adherida a la superficie.

CAPÍTULO 4:

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

4.1 Hipótesis

El uso de trietoxioctilsilano y etanol en la síntesis y deposición de nanopartículas de SiO_2 , permite mantener la propiedad de superhidrofobicidad en la superficie de diferentes sustratos cerámicos.

4.2 Objetivo General

Obtener un recubrimiento superhidrofóbico en diferentes sustratos cerámicos a partir de la modificación de la metodología propuesta por Ogihara que reduzca el impacto ambiental debido al uso de solventes de menor toxicidad.

4.3 Objetivos Específicos

- Sustituir los solventes octadeciltriclorosilano (OTS) y tolueno, por trietoxioctilsilano (TOS) y etanol con el fin de reducir el impacto ambiental del método propuesto por Ogihara.
- Comparar el ángulo de contacto de los sustratos utilizados, antes y después del recubrimiento.
- Caracterizar la superficie del sustrato después del recubrimiento.
- Humectabilidad y energía superficial del sustrato mediante ángulo de contacto.

- Estudio de la morfología de la superficie del sustrato mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).
- Comprobar la generación de los enlaces Si-OH, Si-C y un aumento de los enlaces Si-O-Si debido al acoplamiento de TOS en las nanopartículas mediante infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés).
- Evaluar la disminución de la hidrofobicidad mediante pruebas de adherencia tomando como base el procedimiento establecido en la norma ASTM D3359 – 17.
- Registrar el comportamiento del recubrimiento aplicado a los diferentes sustratos expuesto a condiciones ambientales reales.
- Comparar el ángulo de contacto obtenido en los sustratos al aplicar el recubrimiento con diferentes grados de humedad sobre el sustrato.

4.5 Metas

- Obtención del grado maestría en ciencias.
- Realizar una estancia en el extranjero para complementar la caracterización de los recubrimientos desarrollados. (*Centro Ceramico, Boloña. Italia*).
- Participar en un congreso internacional especializado en el área de materiales sustentables. (*V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde*).

4.5 Aportación Científica

Establecer una nueva metodología para la síntesis de recubrimiento de nanopartículas de SiO₂ con propiedades superhidrofóbicas autolimpiables para distintos sustratos cerámicos.

CAPÍTULO 5:

METODOLOGÍA

Como sustratos se eligieron piezas de materiales comerciales: azulejo, cantera, concreto y teja obtenidos mediante distribuidores locales, los cuales después de ser dimensionados según la prueba requerida, fueron lavados con agua y jabón para eliminar el polvo y suciedad que pudiese estar depositada sobre la superficie de los materiales.¹⁷ Posteriormente se secaron a 110 °C durante 24 horas.

5.1 Síntesis del recubrimiento

En un matraz Schlenk fueron colocados 0.1 gramos de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2 , > 99%), se agregaron 100 mL de etanol (EtOH , > 99%) para hidrolizar el SiO_2 . Con ayuda de una plancha de calentamiento, la temperatura de la solución se mantuvo a 60 °C y fue agitada magnéticamente, los vapores fueron recirculados mediante un condensador y un baño de temperatura a 10 °C; después de 30 min fueron añadidos 5 mL de trietoxioctilsilano (TOS, 97%) para el acoplamiento de los siloxanos en la superficie de las nanopartículas de SiO_2 .

Con el objetivo de mejorar la adhesión de las nanopartículas sobre las superficies de los materiales cerámicos, se sometieron las piezas a un ataque en un baño con ácido fluorhídrico (HF , 1N) durante 1 minuto, con la finalidad de aumentar la rugosidad presentada originalmente por los materiales.

Una vez obtenidas las nanopartículas hidrofóbicas, se procedió a atomizar la solución sobre la superficie de los diferentes sustratos cerámicos, mediante el uso de un compresor de aire y una pistola dosificadora, se utilizó una corriente de aire a una presión de 20-25 psi, manteniendo la boquilla de la pistola a una distancia aproximada de 20 cm de la superficie.

5.2 Caracterización del recubrimiento

Para la caracterización fueron utilizadas piezas de sustratos con recubrimiento y sin recubrimiento con el objetivo de realizar una comparación entre los resultados de los diferentes materiales y observar los cambios relacionados con la humectabilidad de la superficie.

5.2.1 Ángulo de contacto

Se utilizó la Norma ASTM D7490-13 “*Método de prueba estándar para medir la tensión superficial de recubrimientos sólidos, sustratos y pigmentos usando mediciones de ángulo de contacto*”³³, en la cual se presenta la metodología para medir el ángulo de contacto. Las piezas sometidas a la prueba del ángulo de contacto fueron limpiadas mediante una corriente de aire comprimido para eliminar el polvo depositado sobre la superficie que pudiera alterar el resultado obtenido al depositar la gota del líquido de prueba. La pieza de material cerámico se posicionó sobre una plataforma horizontal móvil, debajo de la jeringa de vidrio de 50 μL , frente a la cámara fotográfica como se observa en la Figura 7.

En cada pieza se colocaron 6 gotas de agua en diferentes posiciones, rotando la pieza de tal modo que, al momento de obtener la imagen de la gota de agua, no existiera otra gota en la trayectoria de la fuente de luz hasta la cámara. Una vez obtenidas las imágenes, fueron analizadas mediante el software ImageJ v1.52, utilizando el complemento de ángulo de contacto.

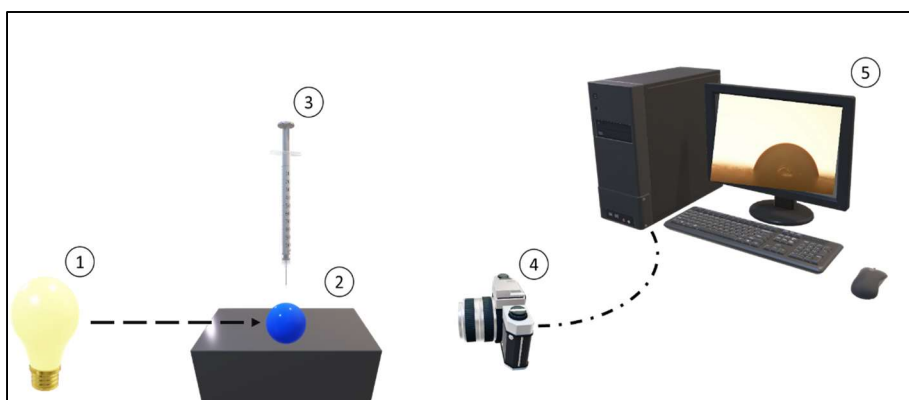


Figura 7. Esquema del equipo utilizado para obtener las imágenes del ángulo de contacto. 1) fuente de iluminación, 2) sustrato, 3) jeringa de vidrio de 50 μL , 4) cámara fotográfica 5) computadora con software para obtener el ángulo de contacto.

5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Para la obtención de las micrografías se utilizó microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) mod. LEO "EVO 40XVP-M", Zeiss (D), conectado a un sistema de microanálisis mod. INCA Energy 250 - Oxford Instruments Analytical Ltd.

Para la preparación de la muestra, los sustratos fueron sometidos a una corriente de aire seco comprimido para eliminar el polvo depositado sobre la superficie, posteriormente se les aplicó una delgada capa de oro para aumentar la conductividad de las piezas a

continuación, se introdujeron en el equipo donde se tomaron las capturas con incrementos de 100x, 1,000x, 5,000x y 20,000x en las zonas de mayor resolución, además durante las observaciones fue realizado un análisis elemental para determinar la composición química de la superficie del material.

5.2.3 Prueba de autolimpieza

La prueba de autolimpieza fue llevada a cabo para demostrar el efecto que tienen las gotas de agua sobre una superficie superhidrofóbica que presenta partículas de polvo depositadas sobre ésta en forma de suciedad. Con lo anterior, el agua, al no adherirse a la superficie, fue capaz de rodar y retirar el polvo de la superficie debido al efecto de capilaridad entre las partículas de polvo y la gota de agua³⁴ como se muestra en la Figura 8.

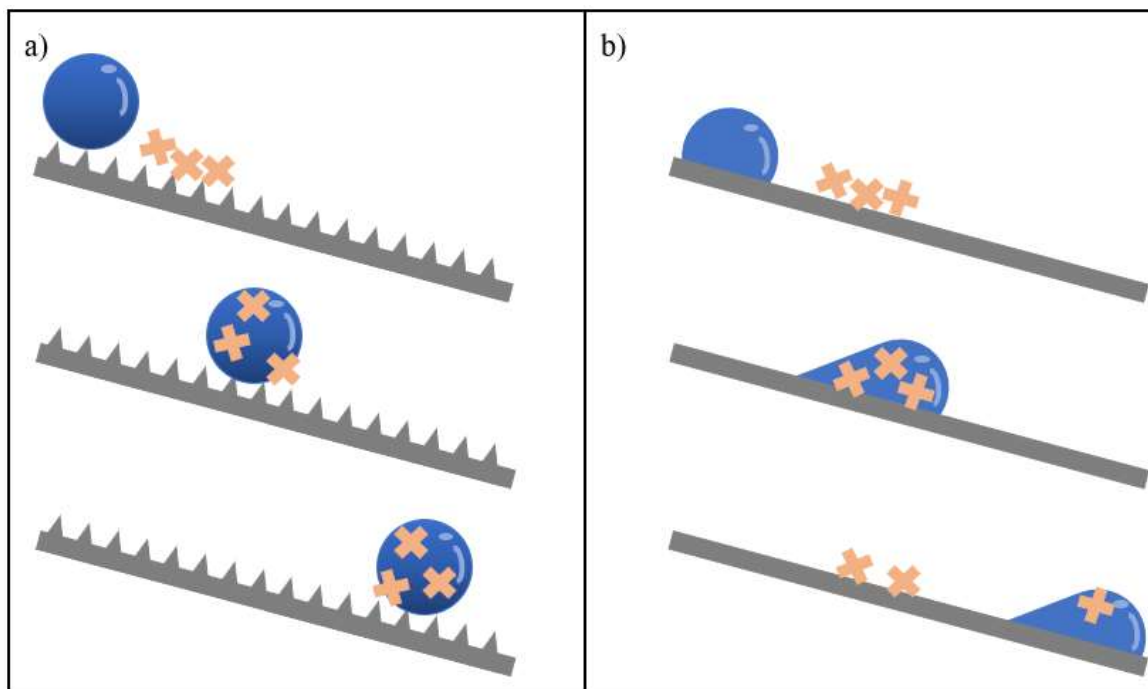


Figura 8. Representación gráfica de remoción de partículas depositadas sobre una superficie: a) superficie con recubrimiento superhidrofóbico, b) superficie lisa sin recubrimiento.

Para las pruebas de autolimpieza fue utilizado polvo de ladrillo³⁵ de tamaño de partícula menor a 0.07 mm, para simular la suciedad depositada sobre la superficie de las piezas sometidas a esta prueba.

Las superficies de las piezas fueron cubiertas por las partículas de ladrillo hasta que se dejó de percibir el color de la superficie original de la pieza como se muestra en la Figura 9. Posteriormente las piezas fueron colocadas en un soporte universal con una inclinación de 5° ³⁶, y se dejaron caer gotas de agua mediante el uso de una pipeta de Pasteur, para las piezas con recubrimiento se colocaron 7 gotas de agua mientras que para las piezas sin recubrimiento se colocaron 12 gotas.



Figura 9. Piezas de 5x5 cm² cubiertas por polvo de ladrillo.

5.2.4 Prueba de adhesión

Se utilizó el procedimiento de prueba ASTM D3359 – 17 “*Métodos de prueba estándar para la calificación de adhesión por prueba de cinta*”³⁷. Este método de prueba contiene la metodología para evaluar la adhesión de películas de recubrimiento sobre sustratos metálicos, mediante el uso de una cinta adhesiva sensible a la presión. Dicha norma fue utilizada como base para la evaluación de la adhesión del recubrimiento desarrollado, registrando la disminución del grado de hidrofobicidad como resultado. Tomando el método de prueba B: Prueba de cinta cruzada, el cual es más adecuado para su uso en laboratorio.

Procedimiento

1. Se registraron los datos de ángulo de contacto de las piezas con el recubrimiento antes de ser sometido a la prueba.
2. Después de ser obtenido el ángulo de contacto, las piezas se secaron en un horno secador a 80 °C durante 30 min y posteriormente se sometieron a una corriente de aire comprimido para eliminar el polvo que pudiera estar depositado sobre la superficie.
3. Se cortó una tira de cinta de aproximadamente 7 cm de largo y se colocó el centro de la cinta sobre el centro de la pieza a analizar, presionando con la goma de borrador sobre la cinta que está en contacto con la superficie de la muestra para garantizar un buen contacto.
4. Pasados 90 segundos se retiró la cinta sujetando el extremo libre en un ángulo de 180° sobre la superficie del sustrato.
5. Posteriormente se obtuvo nuevamente el ángulo de contacto de las piezas sobre las áreas mencionadas en el anterior apartado, tratando de registrar el ángulo de contacto en los puntos cercanos a los iniciales.

Se repitieron los pasos 2-5 hasta obtener 10 pruebas de adhesión y se registraron los ángulos de contacto.

5.2.5 Prueba de Resistencia al Ataque Químico

Las pruebas realizadas se llevaron a cabo siguiendo la norma ISO 10545-13:2016 “*Determinación de resistencia química*”³⁸. Este método determina visualmente la

resistencia química de losetas cerámicas a temperatura ambiente. El ataque químico se puede definir como la interacción de la superficie del material con agentes químicos que alteran las características y composición química, alterando el aspecto estético y funcional de la superficie cerámica.

Procedimiento

1. Se utilizaron piezas cerámicas de cemento, cantera, teja y azulejo con dimensiones de 5x5 cm.
2. Las piezas se secaron en un horno a 110 °C durante 24 horas y se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente (25 °C).
3. Las soluciones utilizadas para probar la resistencia química de los sustratos quedan listadas en la Tabla 1 así como el periodo de contacto con las muestras.

Tabla 1. Concentración de las soluciones de prueba y tiempo requerido para la prueba

Tipo de solución	Solución de Prueba	Duración de prueba
Productos químicos del hogar	Cloruro de amonio, 100g/L	24 h
Sales de piscina	Hipoclorito de sodio, 20 mg/L	24 h
Ácidos y Bases a baja concentración	Ácido cítrico, 100 g/L	24 h
Ácidos y Bases a baja concentración	Ácido clorhídrico, 3%(V/V)	96 h
Ácidos y Bases a baja concentración	Hidróxido de potasio, 30 g/L	96 h
Ácidos y Bases a alta concentración	Ácido clorhídrico, 18%(V/V)	96 h
Ácidos y Bases a alta concentración	Hidróxido de potasio, 100 g/L	96 h
Ácidos y Bases a alta concentración	Ácido láctico, 5% (V/V)	96 h

4. Se utilizaron recipientes cilíndricos de 50 mL como contenedores de las soluciones de prueba, los cuales se llenaron a una altura de 20 mm aproximadamente.
5. Una vez alcanzada la temperatura ambiente (25 °C) en las piezas cerámicas se colocó un recipiente cilíndrico debajo de cada pieza asegurando un contacto total

del borde del recipiente sobre la superficie sometida a la prueba. Inmediatamente después se giró la pieza cerámica con el recipiente de tal modo que la solución de prueba quedara sobre la superficie del material, como se observa en la Figura 10.



Figura 10. Demostración de aplicación de prueba de ataque químico sobre sustratos cerámicos.

6. Después de haber transcurrido el tiempo especificado para cada tipo de solución de prueba, se procedió a retirar el recipiente y disponer de la solución en los contenedores de residuos correspondientes.
7. Las piezas fueron enjuagadas con un flujo de agua corriente para eliminar todo residuo de la solución que pudiera quedar sobre la superficie.
8. Posteriormente las piezas fueron secadas a 80 °C durante 24 horas y dejadas enfriar a temperatura ambiente (25 °C), para proceder con el método de determinación de la clase que se explica a continuación.

9. Determinación de la clase de acuerdo con la clasificación visual alternativa citada en la presente norma:

- Inicialmente fueron evaluadas las piezas cerámicas que no tenían recubrimiento.
- Las piezas se colocaron debajo de una lámpara con potencia de 45W a una distancia aproximada de 25 cm.
- Con el ojo desnudo se examinó la superficie de las piezas en busca de cambios en la apariencia original de la superficie, como pueden ser cambios en la reflexión de la luz proveniente de la lámpara.
- La clasificación fue determinada con los siguientes criterios;

Para productos químicos del hogar y sales de piscina:

Clase A (V): Sin efectos visibles

Clase B (V): Cambio visible discernible en la apariencia

Clase C (V): Pérdida parcial o completa de la apariencia original de la superficie

Para ácidos y bases a baja concentración:

Clase LA (V): Sin efectos visibles

Clase LB (V): Cambio visible discernible en la apariencia

Clase LC (V): Pérdida parcial o completa de la apariencia original de la superficie

Para ácidos y bases a alta concentración:

Clase HA (V): Sin efectos visibles

Clase HB (V): Cambio visible discernible en la apariencia

Clase HC (V): Pérdida parcial o completa de la apariencia original de la superficie

Nota: (V) significa “clasificación visual”

5.2.6 Resistencia a las manchas

Las pruebas realizadas se llevaron a cabo tomando en cuenta la norma ISO 10545-14:2016 “*Determinación de resistencia a las manchas*”³⁹. Este método determina visualmente la resistencia de losetas cerámicas a temperatura ambiente a ser manchadas al mantenerlas en contacto con soluciones de prueba durante un periodo de tiempo determinado. Posteriormente las piezas son lavadas con distintos métodos de limpieza para determinar la clase mediante una inspección visual de las superficies analizadas.

Los agentes de tinción utilizados fueron:

1. Café comercial soluble (6 g/50mL).
2. Refresco de cola.
3. Agua con colorante vegetal rojo.
4. Agua con colorante vegetal azul.

Para la aplicación de los líquidos de prueba, fueron colocadas 4 gotas espaciadas entre si sobre las superficies de las piezas a analizar y se dejaron en contacto durante 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto las piezas fueron lavadas únicamente con agua corriente durante aproximadamente 1 minuto y secadas a temperatura ambiente (25°C).

Esto con la intención de comparar los resultados de las piezas sin recubrimiento y con recubrimiento.

5.2.7 Exposición a condiciones ambientales reales

Para analizar el comportamiento del recubrimiento expuesto a condiciones ambientales reales, se utilizaron 6 piezas de cada tipo de material de las cuales la mitad contaba con recubrimiento hidrofóbico, mientras que la mitad restante contaba con sus características originales.

Inicialmente se midió el ángulo de contacto de las piezas antes de ser expuestas a condiciones ambientales reales. Después de un tiempo determinado se volvió a medir el ángulo de contacto para observar la disminución de la propiedad hidrofóbica de los sustratos. Una vez registrado el ángulo de contacto inicial, las piezas utilizadas fueron colocadas en el techo del laboratorio de materiales III de la división de estudios de posgrado y se midieron los ángulos de contacto para las piezas durante los días laborales en los cuales la temperatura promedio registrada fue de máxima de 29° C y mínima de 17° C.

5.3 Indicadores Ambientales GREENSCOPE

Una herramienta útil para evaluar y comparar una operación unitaria o un proceso dentro de la industria, es el uso de indicadores de sustentabilidad⁴⁰. La metodología GREENSCOPE (Gauging Reaction Effectiveness for the Environmental Sustainability of Chemistries with a multi-Objective Process Evaluator) evalúa cuatro áreas principales: Eficiencia, Energía, Economía y Medio Ambiente. En este proyecto se utilizó un Indicador de Medio ambiente para comparar el proceso realizado por Ogihara basados en los reactivos utilizados y los reactivos propuestos en la presente metodología.

Dichos indicadores requieren de datos experimentales para poder ser evaluados adecuadamente tales como flujo de materia y energía, condiciones de operación, especificaciones de equipos, propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las sustancias empleadas⁴¹. Es debido a esto que se consideró inadecuada una comparación Económica, Energética y de Eficiencia para una escala a nivel laboratorio, ya que el uso de equipo como hornos secadores para piezas de pequeño tamaño, supone un gasto energético demasiado grande por cantidad de materia del producto final, por esto se decidió concentrarse mejor en la naturaleza de los reactivos utilizados para evaluar el impacto ambiental.

El indicador factor de irritación de peligro para la salud fue seleccionado para comparar el efecto del cambio de los solventes dentro de la metodología⁴¹. Dicho indicador se evaluó de la siguiente manera:

$$HH_{irritation} = \frac{V_{t,irr.subst}}{m_{product}}$$

Donde:

$HH_{irritation}$: Factor de irritación de peligro para la salud

$\dot{m}_{product}$: Flujo másico de producto

$V_{t,irr.subst}$: Flujo volumétrico total de sustancias con las que se debe evitar el contacto directo y se calcula de la siguiente manera:

$$V_{t,irr.subst} = \sum_{i=1}^n PhysVal_i \times \dot{m}_i$$

Donde \dot{m}_i es la cantidad de masa del material i, $PhysVal_i$ depende del valor del índice del valor de la sustancia ($IndVal_i$) :

$$PhysVal_i = \begin{cases} 10^{4 \times IndVal_i + 2} & IndVal_i > 0 \\ 0 & IndVal_i = 0 \end{cases}$$

Si es conocida la clasificación del código de sustancias peligrosas de la comunidad europea (EC_{class}), ya sea corrosiva (C) o irritante (Xi):

$$IndVal_i = \begin{cases} 0.875 & EC_{class} = C \\ 0.625 & EC_{class} = Xi \end{cases}$$

De lo contrario si son conocidas las frases de riesgo de la comunidad europea (R_{code})

$$IndVal_i = \begin{cases} 1 & R_{code} = 35 \\ 0.875 & R_{code} = 34 \\ 0.65 & 36 \leq R_{code} \leq 38 \\ 0 & R_{code} = otro \end{cases}$$

Es posible utilizar también el valor de pH de la manera que se muestra a continuación:

$$IndVal_i = \begin{cases} -0.25pH + 1.25 & 1 \leq pH \leq 5 \\ 0 & 5 \leq pH \leq 8.5 \\ 0.25pH - 2.125 & 8.5 \leq pH \leq 12.5 \\ 1 & pH = \text{otro} \end{cases}$$

De lo contrario los datos de la dosis individual requerida para matar el 50% de la población de pruebas en animales administrados dérmicamente (LD_{50}), también pueden ser utilizados para calcular $IndVal_i$

$$IndVal_i = \begin{cases} -0.109 \ln(LD_{50}) + 1.1747 & 5 < LD_{50} < 5000 \\ 1 & LD_{50} \leq 5 \\ 0 & LD_{50} \geq 5000 \end{cases}$$

CAPÍTULO 6:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización del recubrimiento

Los resultados de las pruebas realizadas se centraron en analizar el comportamiento hidrofóbico del recubrimiento sobre los diferentes sustratos.

6.1.1 Espectroscopía Infrarroja

En las siguientes figuras se muestra la comparación entre las nanopartículas de SiO_2 sin ningún tratamiento y las nanopartículas de SiO_2 después de haber realizado el acoplamiento de los siloxanos mediante distintos solventes.

En la Figura 11, se muestra la comparación de las nanopartículas de SiO_2 siguiendo la metodología presentada por Ogihara, utilizando tolueno como solvente y el siloxano OTS. En este espectro se puede observar un aumento en la banda ubicada alrededor de 1100 cm^{-1} el cual se es posible asociar con los enlaces Si-O-Si^{42-45} correspondientes a la condensación de los silanos. Además, se muestran los picos ubicados en 951 y 797 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-OH^{46} y $\text{Si-O}^{2,46}$ respectivamente, así como el enlace Si-O-Si^{47} en 465 cm^{-1} .

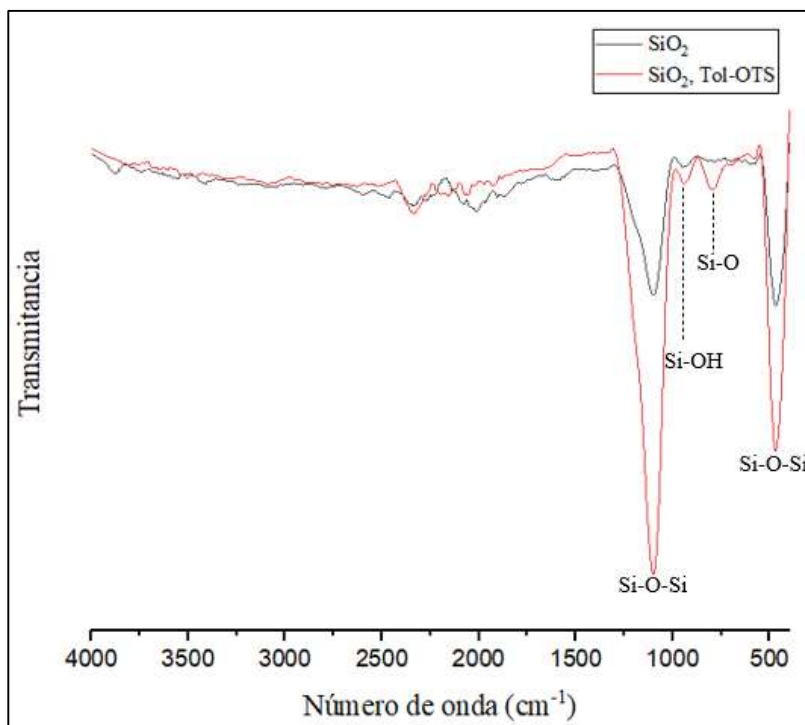


Figura 11. Espectro Infrarrojo de nanopartículas de SiO_2 (negro) y nanopartículas de SiO_2 superhidrofóbicas obtenidas siguiendo la metodología de Ogihara (rojo).

En la Figura 12 se muestra el espectro para las nanopartículas acopladas con TOS utilizando como solvente etanol, en el que fue posible observar la aparición de los picos en el rango de $2970\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los enlaces $\text{C-H}^{44,45,48}$ de la cadena orgánica de los siloxanos acoplados en las nanopartículas, así como el pico en 1454 cm^{-1} correspondiente a los enlaces de CH_2^{43} y en 1269 cm^{-1} un enlace de Si-C^{48} , así como los antes mencionados enlaces de Si-O-Si , Si-OH , Si-O y Si-O-Si en los picos ubicados en $1067, 947, 782, 451\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, además del pico ubicado en 679 cm^{-1} , asignado al enlace de CH_2^{49} .

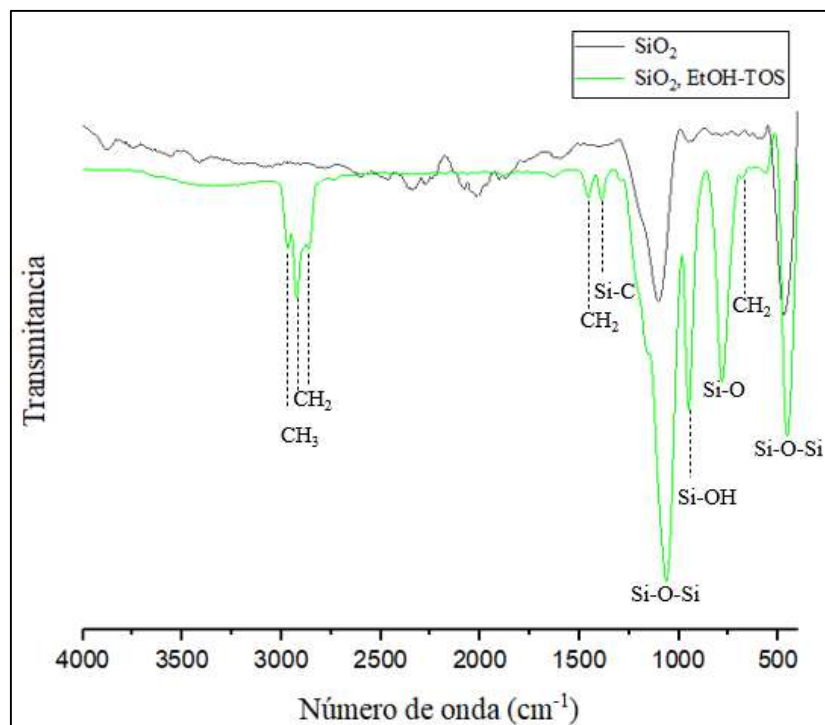


Figura 12. Espectro Infrarrojo de nanopartículas de SiO_2 (negro) y nanopartículas de SiO_2 superhidrofóbicas obtenidas mediante etanol y TOS (verde).

En la Figura 13, se presenta el espectro para las nanopartículas de SiO_2 acopladas a TOS mediante el solvente propanol, en el que fue posible observar el aumento en los picos anteriormente mencionados para los enlaces Si-O-Si , Si-O y Si-OH .

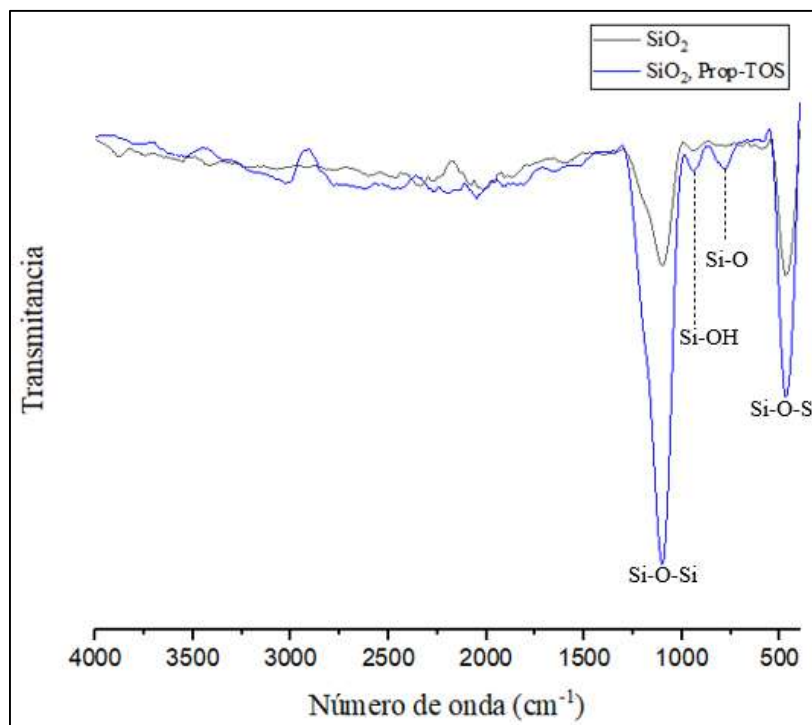


Figura 13. Espectro Infrarrojo de nanopartículas de SiO_2 (negro) y nanopartículas de SiO_2 superhidrofóbicas obtenidas mediante propanol y TOS (azul).

6.1.2 Ángulo de contacto y Energía superficial

Para los resultados de ángulo de contacto se tomaron en cuenta las pruebas realizadas durante la estancia realizada en el Centro de Investigación Cerámica en Boloña, Italia. Así como las pruebas realizadas en el Laboratorio de Pruebas e Investigación en Cerámica. En las figuras 14-17 se presentan imágenes que representan los promedios de los ángulos de contacto registrados utilizando agua para los 4 materiales sobre piezas sin recubrimiento, con recubrimiento utilizando el método de Ogihara y con recubrimiento siguiendo la metodología presentada en este proyecto.

En la Figura 14, se presentan los ángulos de contactos medidos para las piezas de azulejo en contacto con agua, en donde se observa a la pieza sin recubrimiento Fig. 14. a) con un ángulo de contacto de 49.9° , mientras que la figura 14 b) muestra una pieza de azulejo sobre la que se aplicó el recubrimiento obtenido mediante la metodología de Ogihara presenta un ángulo de contacto de 112.6° por lo que entra en la categoría de hidrofóbico al ser mayor a 90° pero menor que 150° , por otro lado en el inciso c) de la Figura 14 se muestra el ángulo de contacto para una pieza con el recubrimiento desarrollado en este proyecto, con un valor de 151.3° el recubrimiento para este material clasifica como superhidrofóbico.

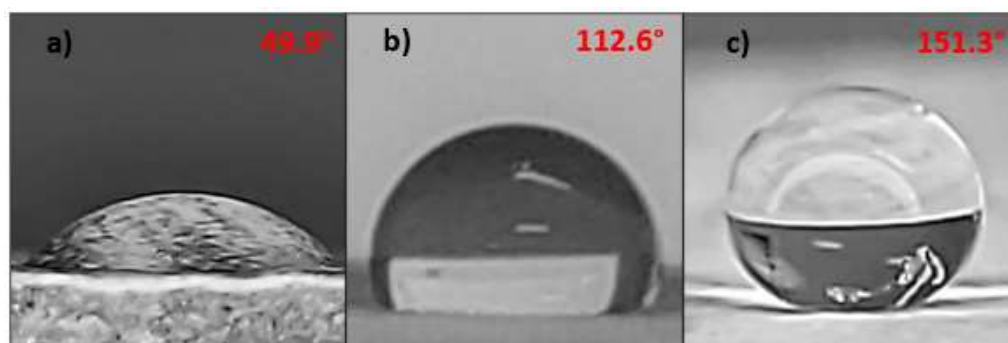


Figura 14. Ángulo de contacto para piezas de azulejo medido con agua: a) sin recubrimiento, b) con recubrimiento utilizando el método de Ogihara c) con recubrimiento utilizando el método propuesto en este proyecto.

En la Figura 15, se presentan los ángulos de contactos medidos para el material de concreto, bajo las mismas condiciones que en la Figura 14, donde la tendencia es muy similar al caso del azulejo; el recubrimiento siguiendo la metodología de Ogihara continuó mostrando ángulos de contacto menores a los 150° , mientras que el recubrimiento desarrollado en este proyecto seguía por encima de este valor. Cabe recordar que los sustratos sobre los que se realizó el trabajo de Ogihara fueron papel y vidrio, por lo que

era de esperarse que esa misma metodología no produjera los mismos resultados sobre nuestros sustratos.

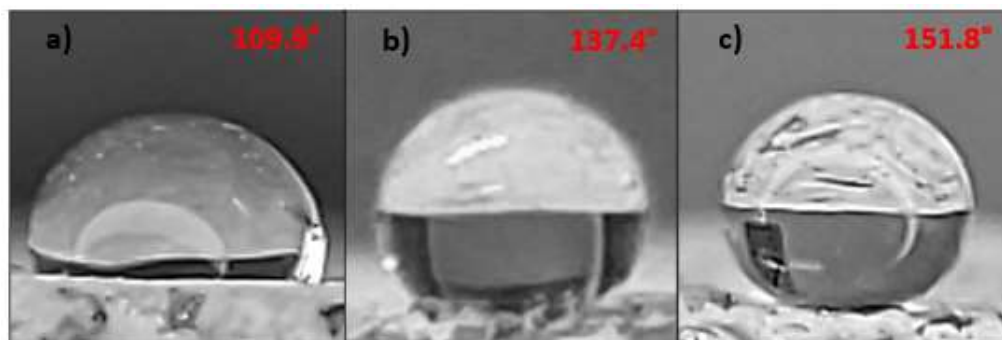


Figura 15. Ángulo de contacto para piezas de concreto medido con agua: a) sin recubrimiento, b) con recubrimiento utilizando el método de Ogihara c) con recubrimiento utilizando el método propuesto en este proyecto.

En la Figura 16, se presentan los resultados del ángulo de contacto para el material de cantera en donde es posible observar que el comportamiento de este material sin recubrimiento en contacto con agua es altamente absorbente con un ángulo de contacto de 48.2° en donde apenas pasados unos segundos las gotas de agua penetraban completamente el material dejando tras de sí solamente una sombra de humedad sobre la superficie, una vez aplicados los recubrimientos este comportamiento cambió, aumentando el ángulo de contacto hasta 132.6° y 152° para el recubrimiento realizado siguiendo la metodología de Ogihara y la desarrollada en este proyecto, respectivamente.

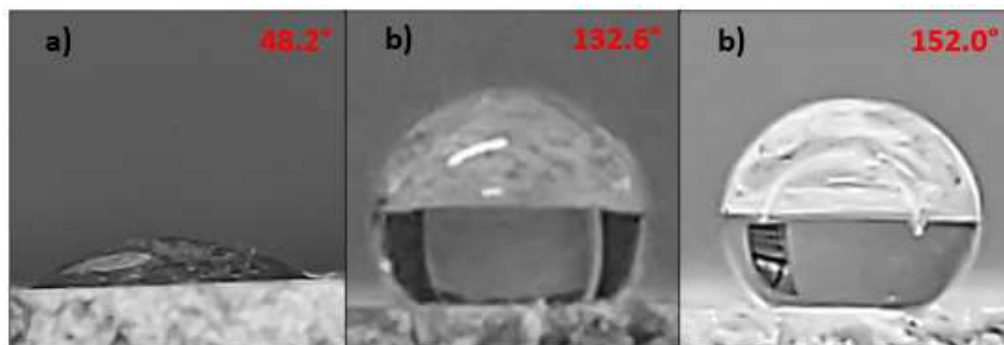


Figura 16. Ángulo de contacto para piezas de cantera medido con agua: a) sin recubrimiento, b) con recubrimiento utilizando el método de Ogihara c) con recubrimiento utilizando el método propuesto en este proyecto.

En la Figura 17, se muestran los ángulos de contacto registrados para el material de teja, donde el comportamiento observado fue similar al del material de cantera, con una gran capacidad absorbente antes de ser aplicados los recubrimientos, mostrando un ángulo de contacto de 39.8° , posterior al recubrimiento de Ogihara y al del proyecto mostraron ángulos de contacto de 139.3° y 149.3° respectivamente, donde este último a pesar de estar por debajo del valor de 150° mostró facilidad para rodar sobre la superficie del material en posición horizontal, mientras se medían los ángulos de contacto.

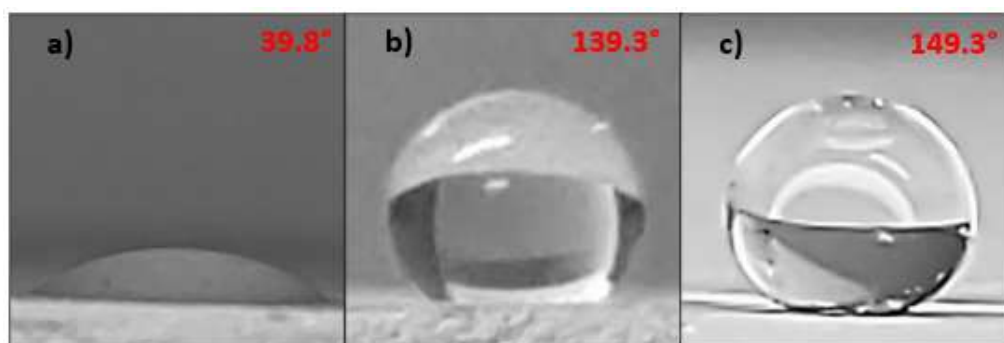


Figura 17. Ángulo de contacto para piezas de teja medido con agua a) sin recubrimiento, b) con recubrimiento utilizando el método de Ogihara c) con recubrimiento utilizando el método propuesto en este proyecto.

Estos resultados demostraron que para los materiales cerámicos seleccionados se obtuvieron ángulos de contacto mayores a partir de las modificaciones realizadas en la metodología de Ogihara.

En la Figura 18 se presentan los ángulos de contacto medidos, utilizando etilenglicol, para los materiales de azulejo, concreto, cantera y teja con el objetivo de evaluar los componentes de la energía superficial a partir de los componentes conocidos de la tensión superficial del agua y etilenglicol, haciendo uso del sistema de ecuaciones mostrado en la sección 2.3.1. Para ello la tabla 2 muestra los valores de los componentes polar y de dispersión de la tensión superficial para los líquidos de agua y etilenglicol.

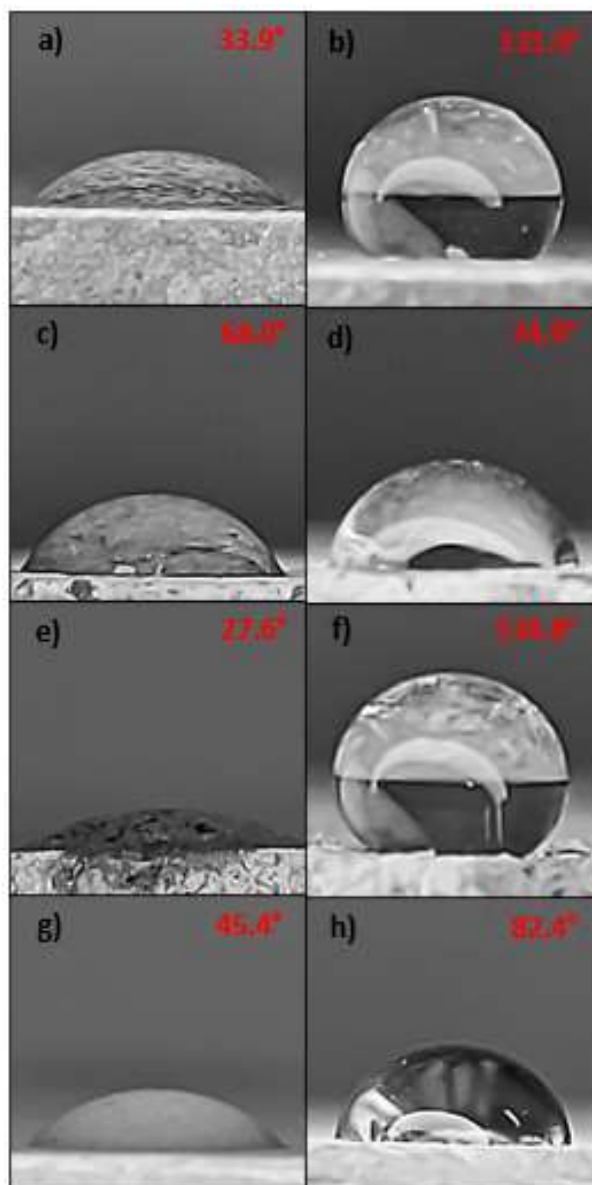


Figura 18 Ángulo de contacto medido con etilenglicol para azulejo: a) sin recubrimiento, b) con recubrimiento, para concreto: c) sin recubrimiento, d) con recubrimiento, para cantera: e) sin recubrimiento, f) con recubrimiento, para teja: g) sin recubrimiento, h) con recubrimiento

Tabla 2. Tensión superficial y componentes polar y de dispersión para líquidos de prueba

Líquido	Tensión superficial (mN/m)	Componente Dispersivo (mN/m)	Componente polar (mN/m)
Agua	72.8	21.8	51
Etilenglicol	47.7	30.9	16.8

En las tablas 3 y 4 se presentan los valores calculados de las energías superficiales para los sustratos utilizados sin recubrimiento y con recubrimiento, respectivamente, donde se puede observar que, para las piezas sin recubrimiento, el componente polar de la energía superficial es mayor que el componente dispersivo, de 3 a 4 veces su valor, hasta 41 para el caso de la teja.

Tabla 3 Ángulo de contacto y energía superficial para piezas sin recubrimiento

Material	Ángulo de Contacto (°)		Energía superficial (mN/m)	Componente Dispersivo (mN/m)	Componente polar (mN/m)
	Agua	Etilenglicol			
Azulejo	49.9	33.9	49.7	10.4	39.3
Concreto	109.9	68.0	29.1	5.3	23.7
Cantera	48.2	27.6	50.7	12.5	38.2
Teja	39.8	45.4	68.6	1.6	67.0

Mientras que para las piezas con recubrimiento se observa que los materiales de azulejo y cantera conservan su componente polar mayor que el dispersivo, a diferencia del concreto y la teja, el efecto que causa este fenómeno fue posible observarlo en la Figura 18, donde los ángulos de contacto medidos con etilenglicol para los materiales de azulejo y cantera fueron mayores a 130° mientras que para el concreto y la teja fueron registrados ángulos menores a 90°.

Tabla 4. Ángulo de contacto y energía superficial para piezas con recubrimiento

Material	Ángulo de Contacto (°)		Energía superficial (mN/m)	Componente Dispersivo (mN/m)	Componente Polar (mN/m)
	Agua	Etilenglicol			
Azulejo	151.3	131.9	1.5	0.4	1.1
Concreto	151.8	74.9	19.0	11.2	7.8
Cantera	152.0	134.8	1.2	0.3	0.9
Teja	149.3	82.4	15.4	8.5	6.9

6.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio de microscopia electrónica de barrido fue realizado a las piezas de diferentes sustratos cerámicos con recubrimiento y sin recubrimiento.

En la Figura 19 se muestra la micrografía electrónica de barrido para una pieza de cantera sin recubrimiento en la cuál es posible observar un fragmento de cantera de gran tamaño con superficie lisa (marcado en con un círculo rojo).

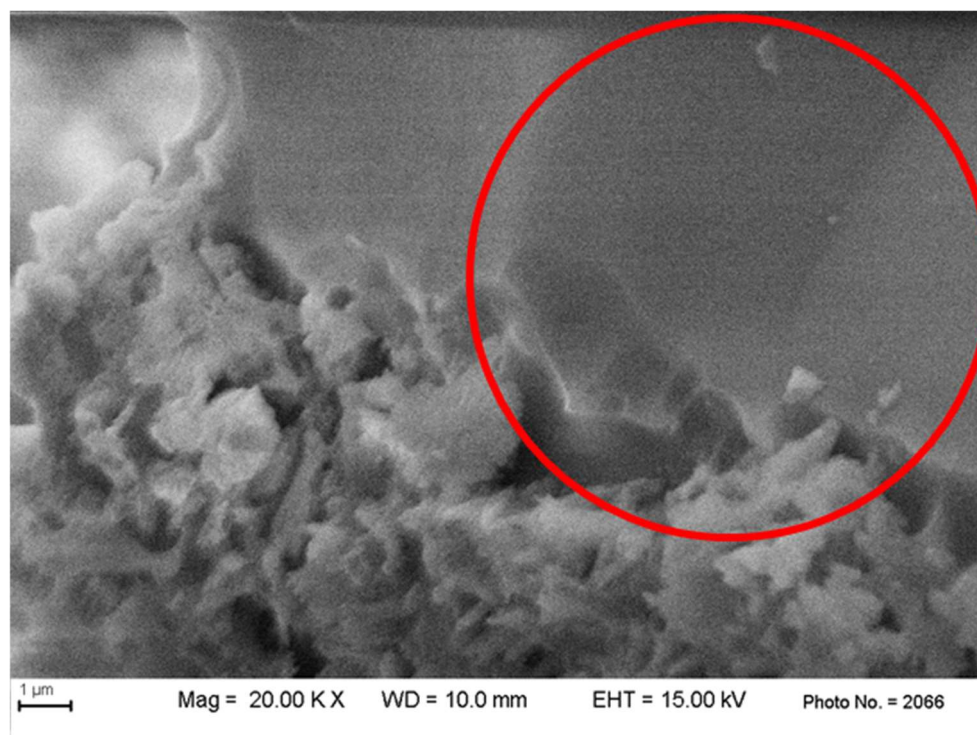


Figura 19. Micrografía de cantera sin recubrimiento con incremento de 20000X.

Mientras que en la Figura 20, es posible apreciar partículas de menor tamaño adheridas a la superficie de los fragmentos de gran tamaño (marcado con círculos rojo) las cuales son atribuidas a las nanopartículas de SiO_2 .

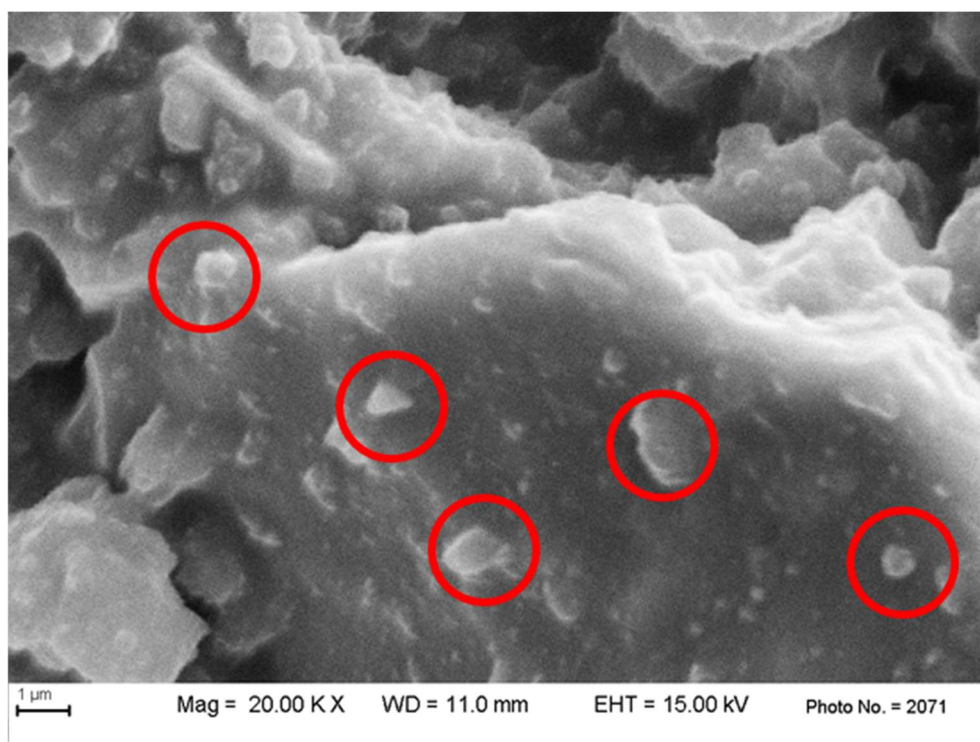


Figura 20. Micrografía de cantera con recubrimiento con incremento de 20000X.

En la Figura 21, se muestra la micrografía para la pieza de concreto sin recubrimiento en la cual se resaltan en círculos de color rojo los fragmentos de tamaño mayor a 2 micras, esto para tenerlos como referencia al momento de compararlos con la micrografía de la pieza de concreto con recubrimiento presentada en la Figura 22, donde las partículas de mayor tamaño observadas fueron poco más gruesas que una micra.

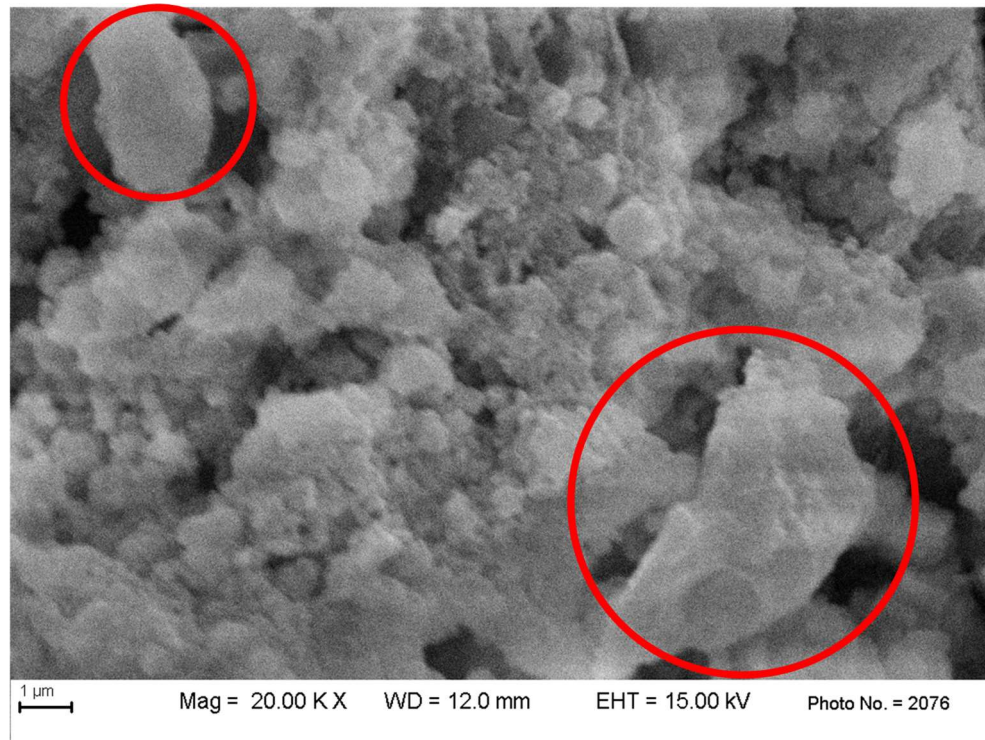


Figura 21. Micrografía de concreto sin recubrimiento con incremento de 20000X.

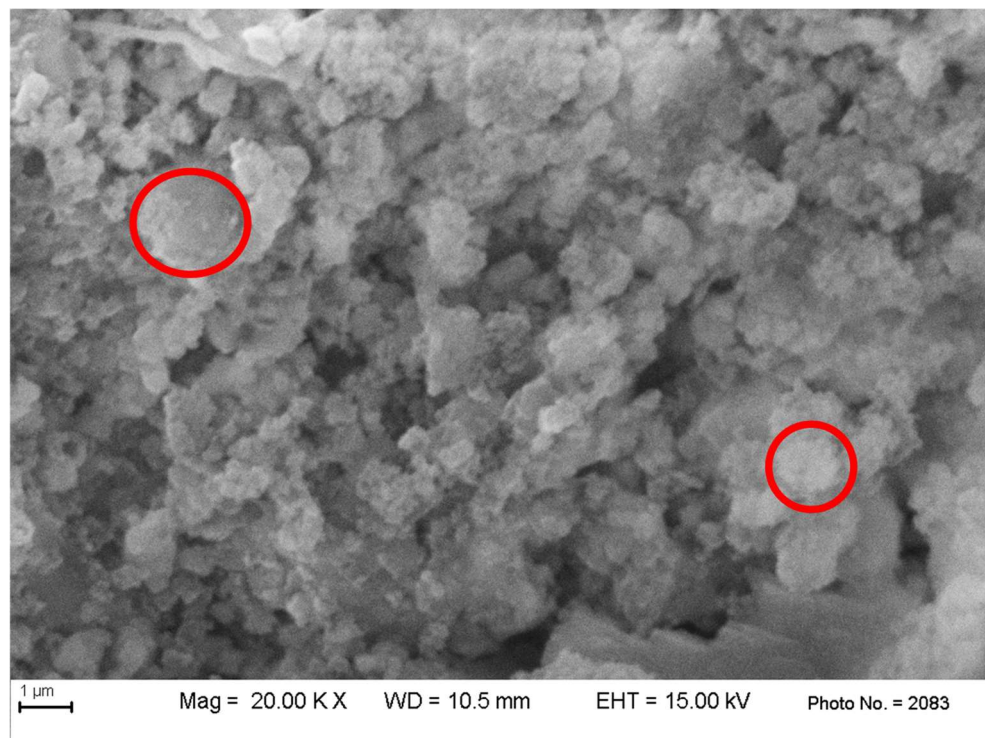


Figura 22. Micrografía de concreto con recubrimiento con incremento de 20000X.

En la Figura 23 se muestra la micrografía de la pieza del material de teja sin recubrimiento, donde fueron observadas áreas de superficie sinterizada indicadas con un círculo rojo. Mientras que en la Figura 24 se muestra la pieza de teja con recubrimiento donde tales superficies no fueron localizadas, en su lugar se encontró con superficies cubiertas casi en su totalidad por partículas de tamaño menor a 1 micra.

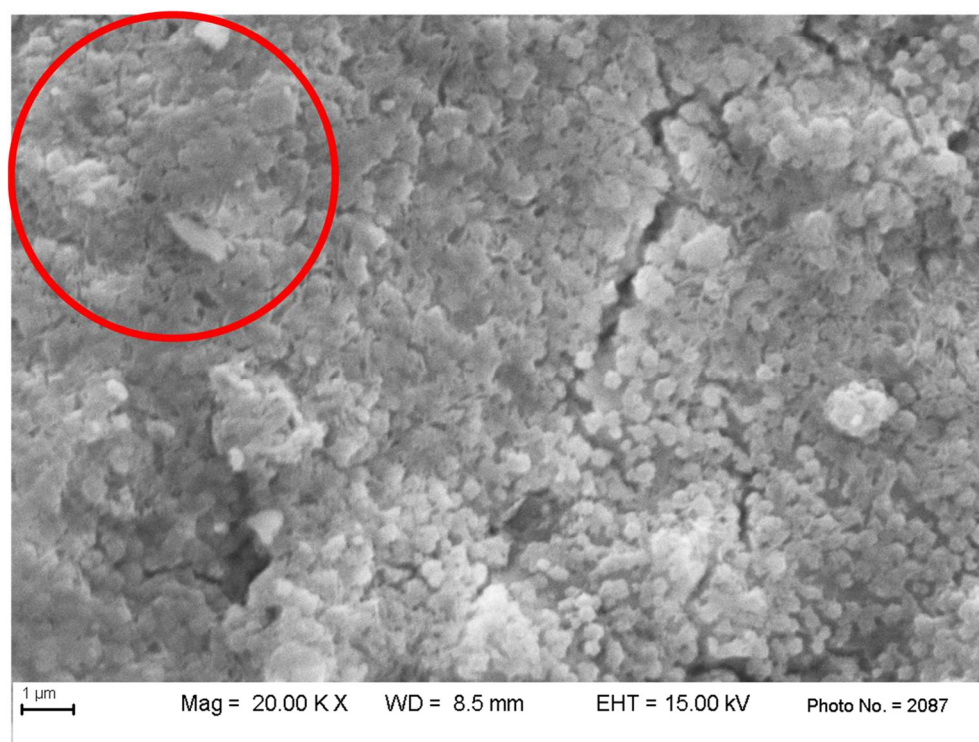


Figura 23. Micrografía de teja sin recubrimiento con incremento de 20000X.

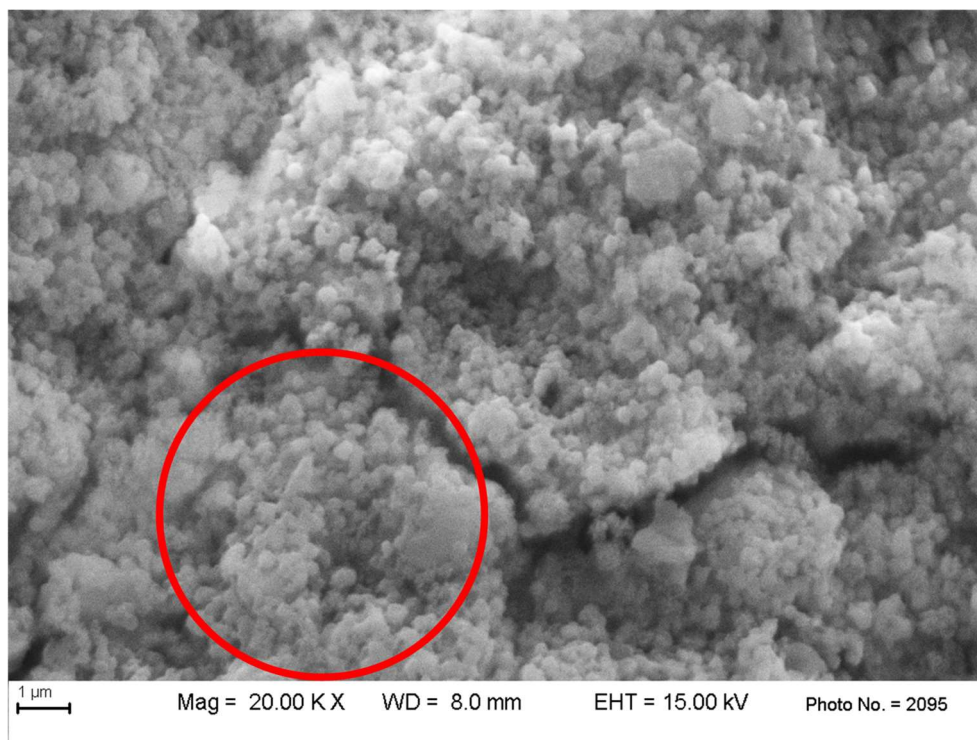


Figura 24. Micrografía de teja con recubrimiento con incremento de 20000X.

6.1.4 Pruebas de Autolimpieza

Al realizar las pruebas de autolimpieza en las piezas sin recubrimiento, se observó que el agua depositada sobre la superficie no retiraba el polvo que se encontraba en su camino. En la Figura 25 se muestran las imágenes obtenidas antes y después de depositar las gotas sobre las piezas. Es necesario mencionar que la intención de esta prueba es demostrar el efecto de limpieza que tiene el paso de unas cuantas gotas de agua sobre aquellas superficies que poseen el recubrimiento superhidrofóbico.

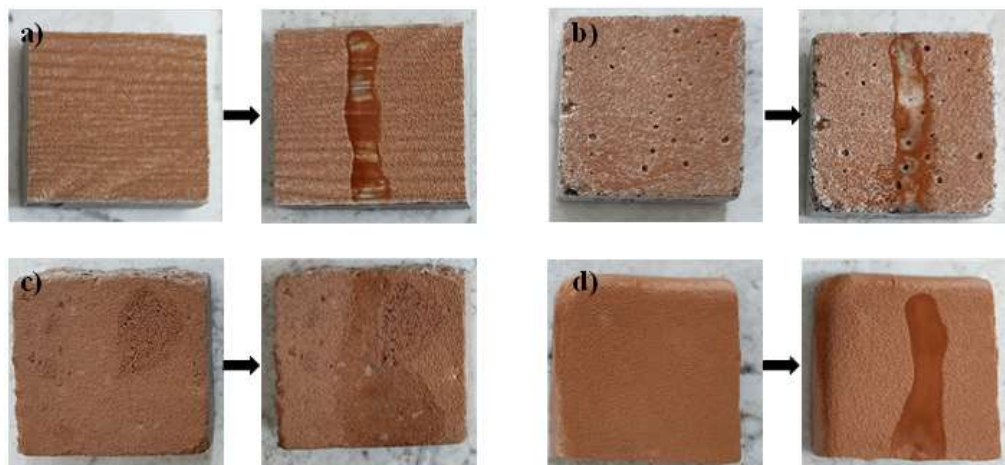


Figura 25. Piezas sin recubrimiento sometidas a prueba de autolimpieza antes (izquierda) y después (derecha) de haber sido realizada la prueba: a) azulejo, b) concreto, c) cantera y d) teja.

En la Figura 26 se muestran los resultados obtenidos para esta prueba en las piezas con recubrimiento, en las cuales fue posible observar una limpieza casi completa por el efecto del desplazamiento de la gota de agua sobre la superficie, acarreando con ella la suciedad depositada.

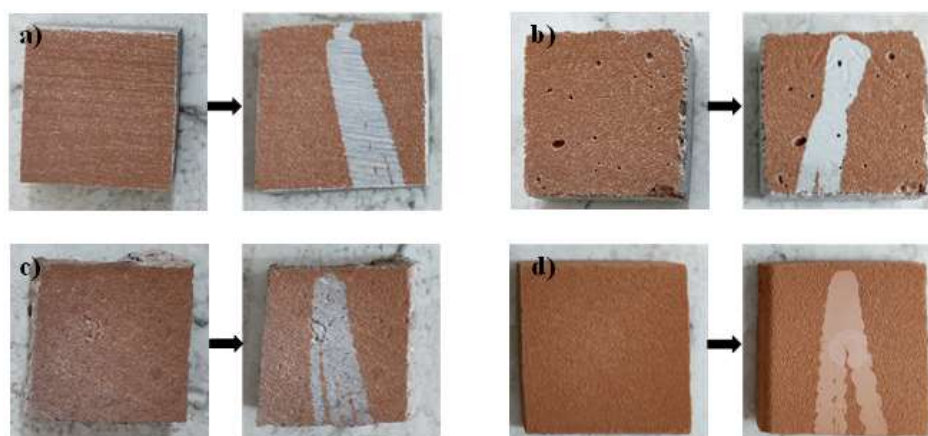


Figura 26. Piezas con recubrimiento sometidas a prueba de autolimpieza antes (izquierda) y después (derecha) de haber sido realizada la prueba: a) azulejo, b) concreto, c) cantera y d) teja.

6.1.5 Pruebas de Adhesión

La prueba de adhesión fue realizada a piezas con dimensiones de 2x2 cm² únicamente para los sustratos con recubrimiento con la intención de evaluar la pérdida de hidrofobicidad conforme se aplicaban las pruebas.

Después de ser realizada la primera prueba de adhesión fue posible observar sobre el segmento de cinta adhesiva la remoción del exceso de recubrimiento depositado sobre la superficie de los sustratos, así como una ligera disminución del ángulo de contacto para la mayoría de los materiales.

En la Figura 27 se muestra la evidencia de los segmentos de cinta adhesiva utilizados durante las pruebas de adhesión para las piezas de azulejo en las cuales es posible apreciar polvo de color blanco retirado de la superficie de la pieza con recubrimiento.

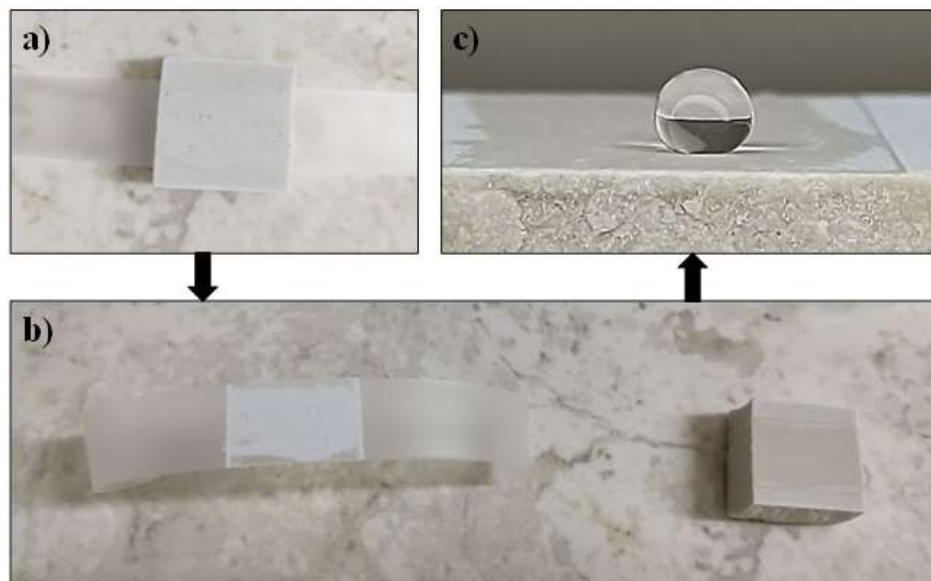


Figura 27. Evidencia primer prueba de adhesión a) pieza de azulejo durante la prueba de adhesión, b) segmento de cinta adhesiva y pieza de azulejo después de prueba de adhesión y c) gota de agua sobre la superficie de la pieza sometida a la prueba.

Dicha remoción del recubrimiento no afectó en gran medida a los sustratos de concreto y cantera. A pesar de que las piezas de azulejo no presentaran una disminución del ángulo de contacto durante la primera prueba de adhesión, la pérdida de hidrofobicidad fue aún más evidente con las pruebas sucesivas. En las Figuras 16-19 se presentan las gráficas del comportamiento del ángulo de contacto para los diferentes materiales durante la prueba de adhesión.

Como se observa en la Figura 28 el ángulo de contacto del azulejo disminuye hasta un valor aproximado de 120° , dicho valor aún entra en la definición de hidrofobicidad, pero lamentablemente se pierde la propiedad de autolimpieza debido a que las gotas de agua depositadas sobre la superficie del material no son capaces de rodar. En los segmentos de

cinta utilizados con este material se observó la remoción de recubrimiento solamente en la primera prueba

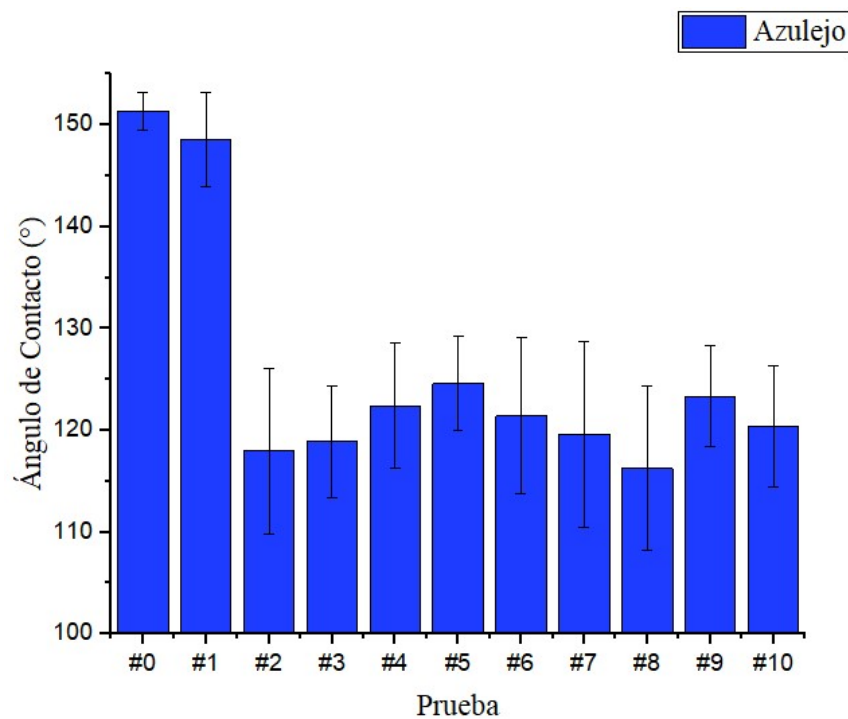


Figura 28. Ángulo de contacto de piezas de azulejo durante pruebas de adhesión.

Por otro lado, se puede observar una disminución menor del ángulo de contacto para las piezas de concreto en la Figura 29 donde en algunos puntos de la superficie de las piezas las gotas de agua, aunque no mantuvieron su forma esférica fueron capaces de rodar con una cierta inclinación además de ser fácilmente removidas mediante un papel absorbente.

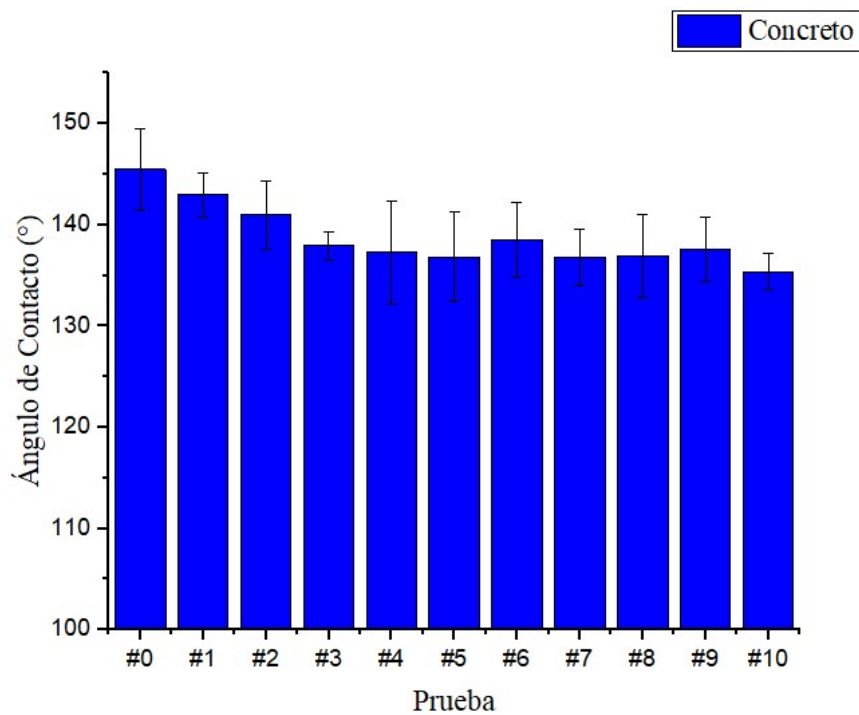


Figura 29. Ángulo de contacto de piezas de concreto durante pruebas de adhesión.

El material de cantera tiene un comportamiento parecido al del concreto sin embargo el ángulo de contacto resultante mostrado en la Figura 30 fue menor, aproximadamente 130° durante las últimas pruebas. Siendo estos dos materiales los que menos cambios mostraron durante las pruebas.

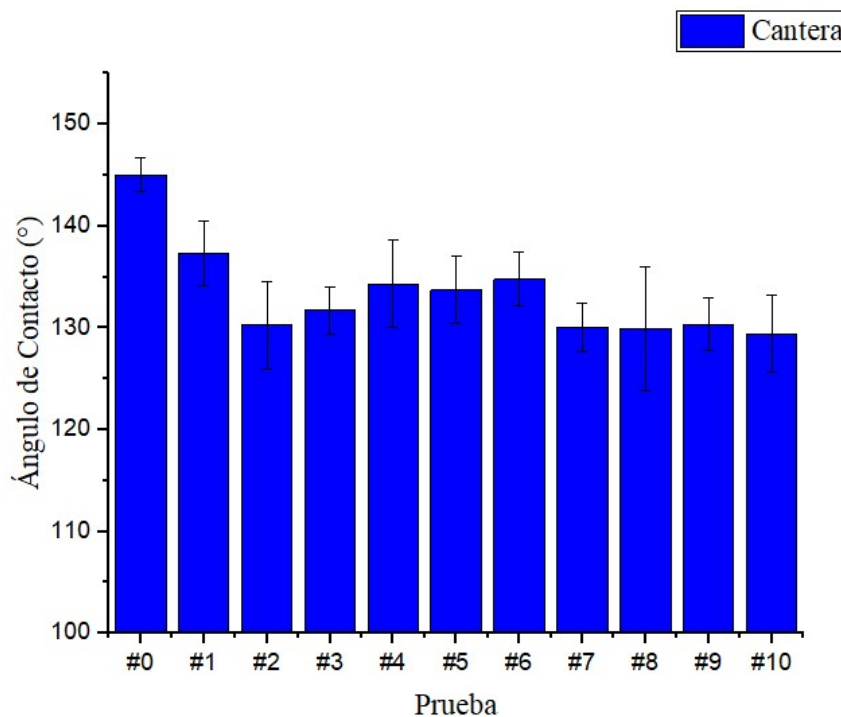


Figura 30. Ángulo de contacto de piezas de cantera durante pruebas de adhesión.

Al realizar las pruebas de adhesión sobre las piezas de teja, se observó un comportamiento distinto sobre una de las piezas, mientras que las demás piezas sometidas a la prueba disminuían su ángulo de contacto, la pieza que presentaba un mayor desprendimiento de material con la cinta adhesiva mantenía un ángulo de contacto relativamente elevado razón por la cual la desviación estándar reportada en las gráficas de la Figura 31 resultó ser mayor para este material.

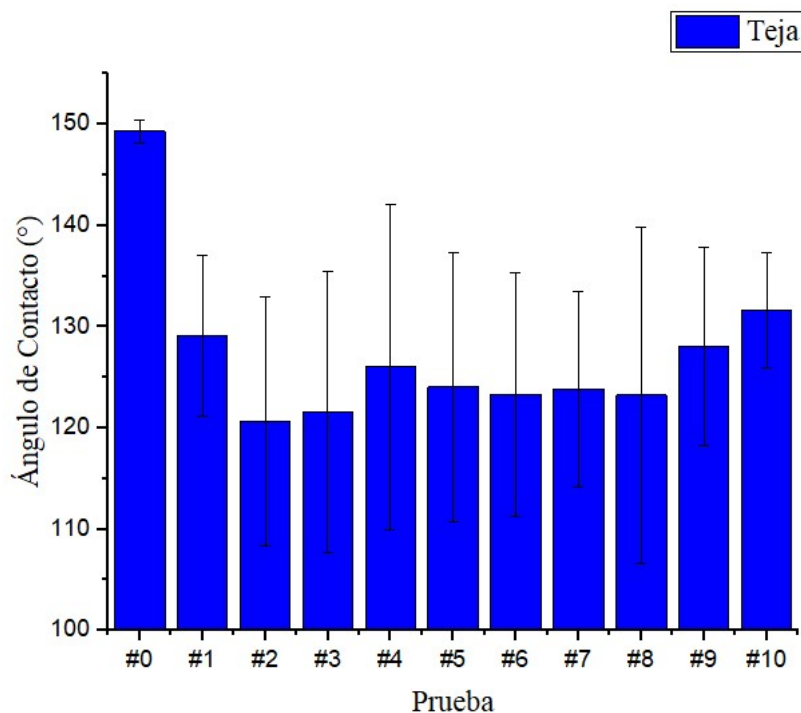


Figura 31. Ángulo de contacto de piezas de teja durante pruebas de adhesión.

Dicho comportamiento se explica al tomar en cuenta que el material de teja es altamente absorbente lo que provocó que el recubrimiento depositado se filtrara por los poros, alcanzando cierta profundidad dentro de la pieza. Por lo que al momento de retirar la cinta adhesiva de la superficie y remover material, la nueva superficie revelada continuaba mostrando cierto grado de hidrofobicidad.

Para comprobar lo anteriormente mencionado, se realizaron cortes transversales justo por la mitad de las piezas para los materiales con recubrimiento con la intención de observar el grado de penetración sobre los diferentes materiales. Una vez realizado dicho corte se aplicaron unas gotas de agua sobre la cara de la pieza recién cortada, desde un punto central con la intención de que el agua subiera hasta la parte superior por efecto de capilaridad hasta llegar a la zona en donde se encuentra el recubrimiento hidrofóbico.

En la Figura 32 se muestra una pieza de cantera después de haber realizado el corte mencionado en el párrafo anterior, el inciso a) muestra la pieza con superficie superhidrofóbica con una gota de agua de 8 μL depositada sobre ella, el inciso b) muestra la misma pieza después de haber sido mojada en la parte central, donde se observa dos zonas con distinta coloración en la parte superior una línea que mantiene la coloración original seca, mientras que la parte inferior exhibe una tonalidad oscura lo que indica la presencia de agua.

La distancia aproximada de penetración medida mediante el software ImageJ, fue de entre 0.4 a 0.7 mm para este material. Con esto se evidenció la penetración del recubrimiento sobre las piezas, siendo la cantera la más evidente al ser el material más poroso utilizado en este proyecto.

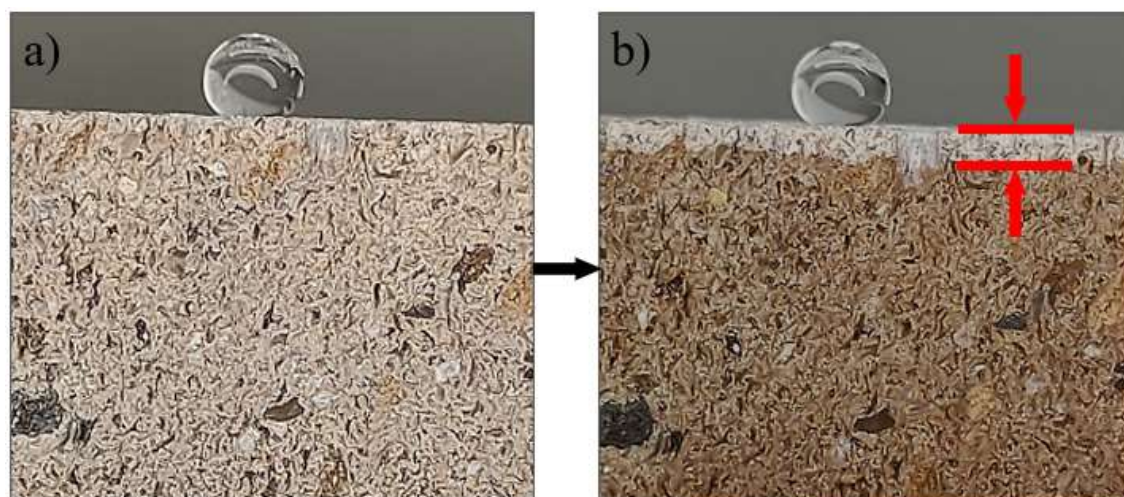


Figura 32. Humectabilidad en zona interior de las piezas con recubrimiento: a) antes de mojar la pieza, b) después de mojar la pieza.

6.1.6 Resistencia al Ataque Químico

Los resultados obtenidos durante las pruebas de ataque químico fueron clasificados siguiendo la metodología citada por la norma ISO 10545-13:2016. Durante el transcurso de la prueba fue posible observar que las soluciones utilizadas en las piezas con recubrimiento no fueron capaces de mojar la superficie, hasta haber transcurrido cierto tiempo de estar en contacto.

En la Figura 33, se muestran las superficies de piezas de azulejo después de haber sido sometidas a la presente prueba, para dicho material no se observó algún cambio visible en el aspecto de la superficie, aunque se observa una pérdida del recubrimiento, la pieza original no muestra ninguna modificación aparente. Este resultado es debido al esmalte original de las piezas de azulejo comercial utilizadas durante el proyecto.

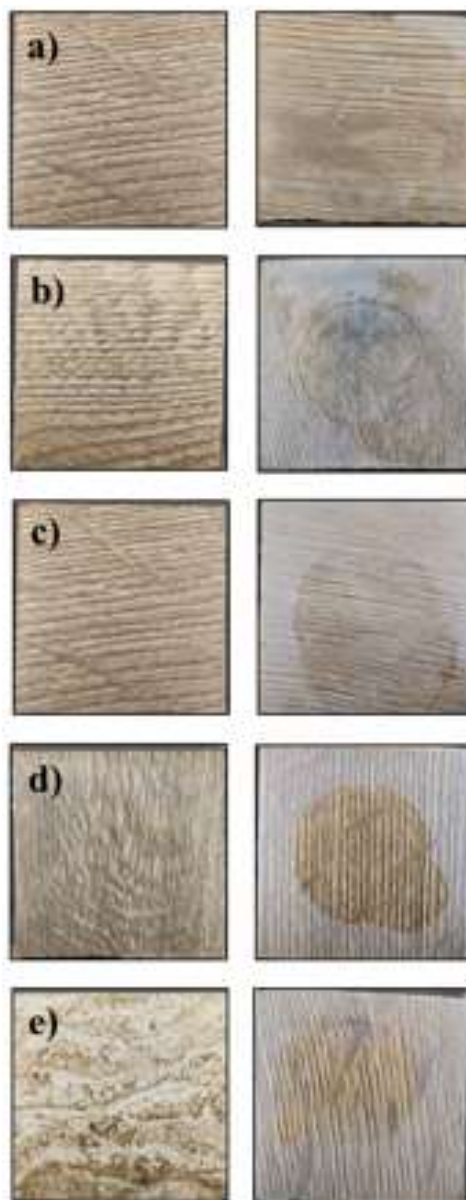


Figura 33. Resultado de la prueba de ataque químico a piezas de azulejo. Piezas del lado izquierdo sin recubrimiento, lado derecho con recubrimiento: a) Cloruro de amonio, b) Hipoclorito de Sodio, c) Ácido Cítrico, d) Hidróxido de Potasio, e) Ácido Clorhídrico.

Para las piezas de concreto fue posible observar que las soluciones que provocaron un mayor deterioro sobre la superficie de las piezas fueron las soluciones ácidas mientras que las soluciones básicas no lograron generar algún cambio apreciable a simple vista, este comportamiento se observó tanto para las piezas que tenían recubrimiento, como aquellas

que no. Aunque se logró disminuir ligeramente el efecto negativo causado por las soluciones ácidas, como se observa en la Figura 34 c) donde el efecto del ácido cítrico se extendió por toda la superficie de la pieza sin recubrimiento, mientras que en la pieza con recubrimiento se observa una afectación localizada en el área de contacto directo con la solución de prueba.

Para el caso de la solución de ácido clorhídrico podemos observar en la Figura 34. e). para la pieza sin recubrimiento la eliminación de la capa superior del material sobre el área de contacto con la solución, mientras que la pieza con recubrimiento presenta un menor grado de deterioro.

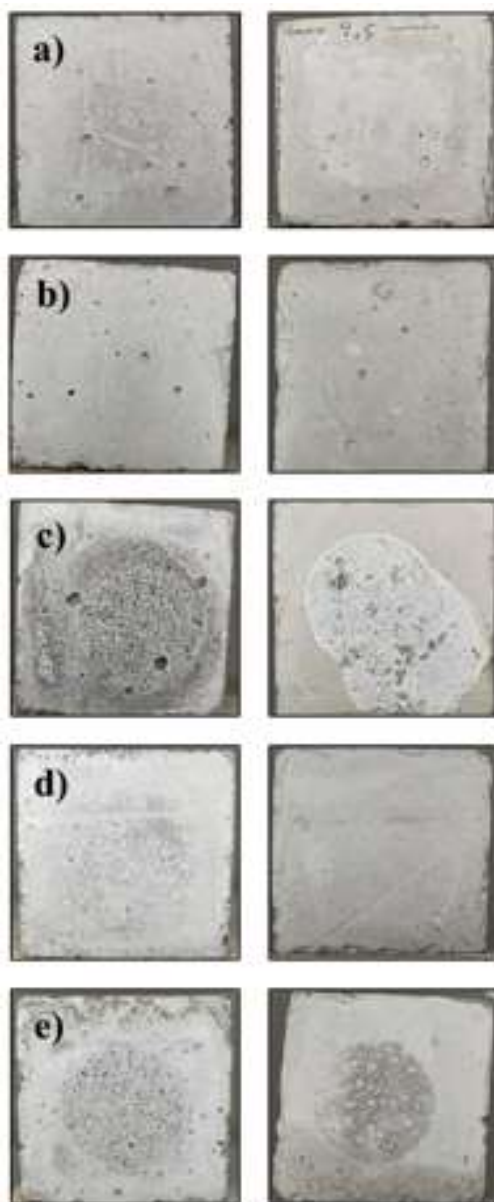


Figura 34. Resultado de la prueba de ataque químico a piezas de concreto. Piezas del lado izquierdo sin recubrimiento, lado derecho con recubrimiento: a) Cloruro de amonio, b) Hipoclorito de Sodio, c) Ácido Cítrico, d) Hidróxido de Potasio, e) Ácido Clorhídrico.

Para el caso del material de teja el efecto causado por las soluciones fue más evidente que en los materiales anteriormente mencionados, este material al ser muy absorbente provocó que la solución utilizada se filtrara al interior de las piezas por lo que el cambio en la

aparición de las piezas no es tan evidente para todos los casos, como se observa en la Figura 35. a) con el cloruro de amonio. Siendo el único caso en el que el recubrimiento ayudó a disminuir el efecto visible provocado por la solución del hipoclorito de sodio.

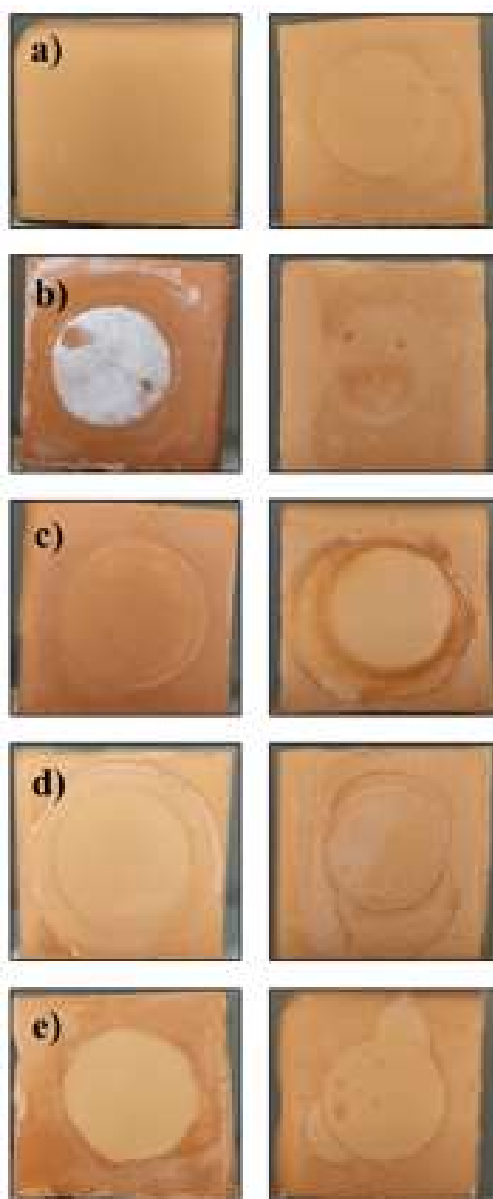


Figura 35. Resultado de la prueba de ataque químico a piezas de teja. Piezas del lado izquierdo sin recubrimiento, lado derecho con recubrimiento: a) Cloruro de amonio, b) Hipoclorito de Sodio, c) Ácido Cítrico, d) Hidróxido de Potasio, e) Ácido Clorhídrico.

Las pruebas para el material de cantera sin recubrimiento se omitieron debido a su gran capacidad de absorción por lo que la prueba no podía realizarse siguiendo la metodología actual.

A continuación, se muestra la Tabla 5 con la clasificación obtenida siguiendo la metodología presentada en la norma ISO 10545-13:2016, donde se evidencia que para la mayoría de las soluciones en contacto con las superficies superhidrofóbicas el daño observado se mantiene menor o igual que con las piezas sin recubrimiento.

Tabla 5. Clasificación de resultados ISO 10545-13:2016

Solución de Prueba	Azulejo		Concreto		Cantera	Teja	
	Sin	Con	Sin	Con	Con	Sin	Con
cloruro de amonio, 100g/L	A(V)	A(V)	A(V)	B(V)	A(V)	A(V)	B(V)
hipoclorito de sodio, 20 mg/L	A(V)	A(V)	A(V)	A(V)	A(V)	C(V)	B(V)
ácido cítrico, 100 g/L	A(V)	A(V)	C(V)	B(V)	A(V)	B(V)	B(V)
hidróxido de potasio, 30 g/L	LA(V)	LA(V)	LA(V)	LA(V)	LB(V)	LB(V)	LB(V)
ácido clorhídrico, 3%(V/V)	LA(V)	LA(V)	LC(V)	LB(V)	LA(V)	LB(V)	LB(V)

6.1.7 Resistencia a las Manchas

Para realizar la prueba de resistencia a las manchas fueron colocadas sobre la superficie de las piezas con recubrimiento 4 líquidos distintos, (agua con colorante vegetal azul, agua con colorante vegetal rojo, café y refresco de cola), como se muestra en la Figura 36. Líquido manchante depositado sobre superficie de piezas con recubrimiento: a) azulejo, b) concreto, c) cantera y d) teja..

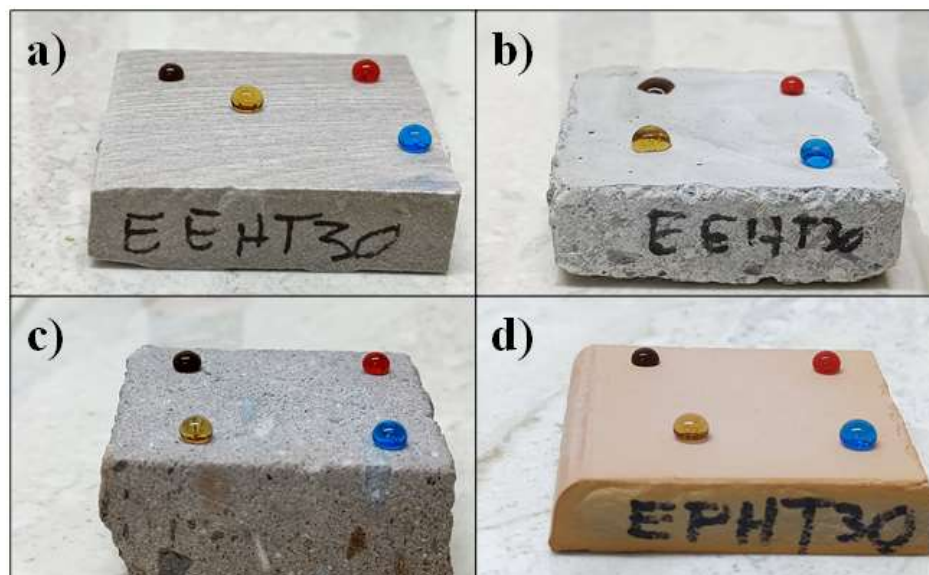


Figura 36. Líquido manchante depositado sobre superficie de piezas con recubrimiento: a) azulejo, b) concreto, c) cantera y d) teja.

Una vez transcurridas las 24 horas de la prueba, se observó que las gotas depositadas sobre los sustratos con recubrimiento generaban manchas sobre la superficie de menor tamaño que en las piezas sin recubrimientos, esto es debido a que al irse evaporando el agua de la solución la concentración aumentaba hasta el punto en que solamente quedara la mancha sobre el área de contacto de la gota en el material. Como se muestra en la Figura 37, donde las piezas de cada material situadas a la izquierda son aquellas que cuentan con el recubrimiento, mientras que las piezas de la derecha no.

La mancha observada en la parte superior izquierda de las piezas corresponde a la mancha de café, la mancha en la parte superior derecha al colorante vegetal rojo, la mancha en la parte inferior izquierda es de refresco de cola y la mancha de la parte inferior derecha corresponde al colorante vegetal azul.

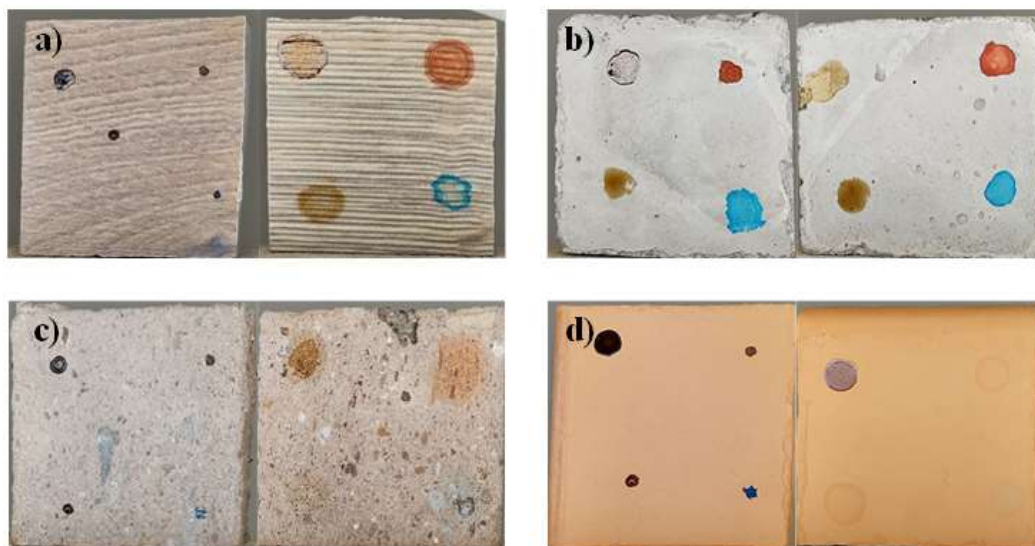


Figura 37. Manchas de los diferentes líquidos depositados en piezas con recubrimiento (derecha) y sin recubrimiento (izquierda): a) azulejo, b) concreto, c) cantera, y d) teja.

Posteriormente las piezas fueron lavadas durante 1 minuto con agua corriente, para remover las manchas de los distintos materiales. En la Figura 38 es posible observar en las piezas de azulejo que aun para la pieza que no tiene recubrimiento las manchas se retiraron por completo esto debido al esmaltado de las piezas, mientras que para las piezas de concreto se observa que un contacto prolongado causa que las manchas se adhieran incluso al recubrimiento. Para las piezas de cantera y teja sin recubrimiento se observó que al depositar las manchas sobre el material éstas se absorbieron rápidamente, dicho comportamiento provocó que incluso antes de lavar las superficies las manchas fueran difíciles de percibir a simple vista.

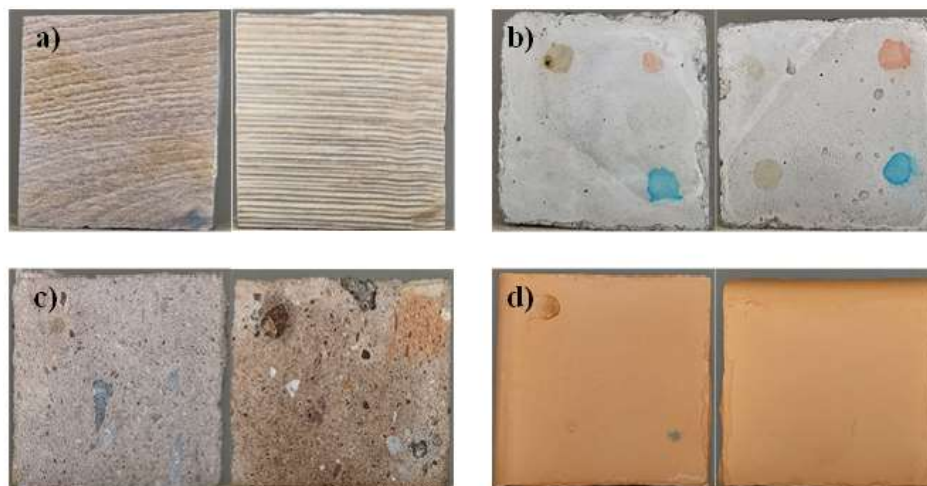


Figura 38. Piezas sometidas a prueba de resistencia a las manchas después de ser lavadas: a) azulejo, b) concreto, c) cantera, y d) teja.

6.1.8 Pruebas en Exterior

Para las pruebas en exterior las piezas utilizadas fueron colocadas en el techo del Laboratorio de Materiales III de la División de Estudios de Posgrado con una inclinación aproximada de 15° como se muestra en la Figura 39, durante 10 días y se midieron los ángulos de contacto para las piezas durante los días laborales en los cuales la temperatura promedio registrada fue de máxima de 29°C y mínima de 17°C .



Figura 39. Piezas con recubrimiento expuestas a condiciones ambientales reales

Dichas piezas mostraron en una ocasión una acumulación de gotas de rocío sobre la superficie con recubrimiento, esto se puede explicar debido a que la humedad contenida en el aire se empezó a depositar dentro de los poros posteriormente se comenzó a condensar y crecer a tal punto que quedó atrapada dentro de los poros de la superficie, permitiendo el anclaje de las gotas de mayor tamaño como se muestra en la Figura 40.



Figura 40. Gotas de agua condensadas sobre piezas con recubrimiento

Una vez que las gotas en la superficie se evaporaran de forma natural el ángulo de contacto para los sustratos no mostró una variación visible aparente. En la Figura 41 se presentan los ángulos de contactos medidos para las piezas presentadas en la Figura 40, en donde fue posible observar que la mayor parte de las piezas presentan una disminución menor en el lapso establecido, a excepción del material de concreto, el cual perdió completamente su propiedad hidrofóbica, presentando ángulos de contacto menores a 70° .

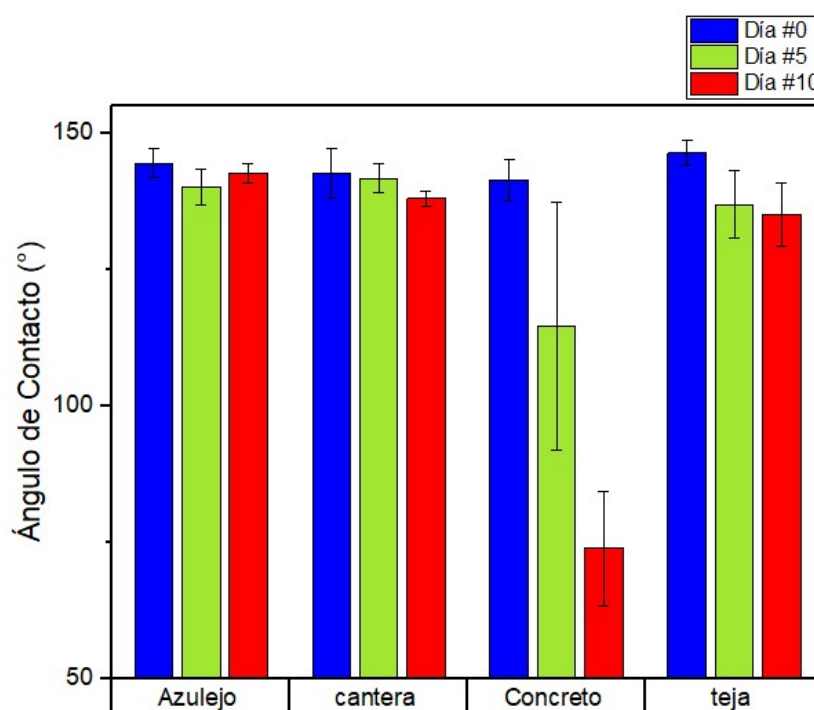


Figura 41. Ángulo de contacto medido para las piezas sometidas a condiciones ambientales reales.

6.2. Metodología GREENSCOPE

En esta sección se muestra el resultado de la comparación entre la metodología propuesta por Ogihara y la presentada en el presente proyecto, mediante el indicador de peligro para la salud: factor de irritación presentado en el capítulo anterior. En la Tabla 6 se muestra la clasificación para los reactivos utilizados en la preparación de las soluciones para el recubrimiento superhidrofóbico, de acuerdo con el Reglamento Europeo y del Consejo.

Tabla 6 Clasificación de los reactivos empleados de acuerdo con el Reglamento Europeo y del Consejo

Material utilizado	Declaraciones H referidas en las secciones 2 y 3 de las hojas de seguridad	Clasificación según la Directiva 67/546/CEE		Clase	Categoría de Peligro
SiO ₂	H372	T	R48	STOT repe	2
Tolueno	H315	Xi	R38	Irrit. Cut	2
	H361	Repr. Cat	R63	Repr.	2
	H304	Xn	R65	Tox. Asp.	1
OTS	H227				
	H314	C	R34	Corr. Cut.	1B
	H318	Xi	R41	Les. Oc.	1
TOS	H315	Xi	R38	Irrit. Cut	2
Etanol	H370	T	R39	STOT única	1
	H336		R67	STOT única	3
	H319	Xi	R36	Irrit. Oc	2
HF	H300	T	R28	Tox. Ag.	2
	H310	T	R27	Tox. Ag.	1
	H314	C	R34	Corr. Cut.	1B
	H318	Xi	R41	Les. Oc.	1
	H330	T	R23	Tox. Ag.	2

Para el cálculo se tomó en cuenta la cantidad de material necesaria para recubrir un metro cuadrado de superficie con 30 capas de recubrimiento, y de acuerdo con la clasificación mostrada en la Tabla 6 se procedió a calcular el factor de irritación para la metodología propuesta en este proyecto, así como la propuesta por Ogihara, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Factor de irritación

Material	Ogihara	Proyecto	unidades	IndVali	PhysVal	V _t Ogihara	V _t Proyecto
SiO ₂	2	2	g	-	-	-	-
Tolueno	80	0	mL	0.625	31622.7766	2529822.13	-
OTS	2	0	mL	0.875	316227.766	632455.532	-
TOS	0	20	mL	0.625	31622.7766		632455.532
Etanol	400	400	mL	0.625	31622.7766	12649110.6	12649110.6
HF	27	27	mL	0.875	316227.766	8538149.68	8538149.68
				HH _{irritation} (L/m ²)		24349.538	21819.7159

CAPÍTULO 7:

CONCLUSIONES

La propuesta de una nueva metodología para la síntesis y recubrimiento de nanopartículas de SiO₂ para superficies cerámicas tomando como base el trabajo de Ogihara, demostró resultados satisfactorios, donde se consiguió obtener ángulos de contacto con agua mayores a 150° sobre la mayoría de los sustratos, observándose además el libre desplazamiento de las gotas de agua sobre la superficie de los sustratos a diferencia de los sustratos a los que se les aplicó el recubrimiento siguiendo la metodología propuesta por Ogihara, los cuales a pesar de mostrar una propiedad hidrofóbica no fue posible observar el libre desplazamiento de las gotas de agua depositadas sobre la superficie.

Además, la sustitución del tolueno por etanol permitió eliminar el uso de la bomba de vacío, así como el uso del horno secador posterior al filtrado de las nanopartículas para la eliminación del tolueno. Lo que conlleva a reducir el tiempo para la obtención de la solución superhidrofóbica, así como eliminar el uso de estos equipos. Así también la sustitución de los reactivos tolueno y OTS por etanol y TOS resultó en una disminución del indicador del factor de irritación presentado en la metodología de GREENSCOPE.

En las pruebas de autolimpieza se comprobó que la propiedad de superhidrofobicidad en las superficies con recubrimiento permitió la remoción de la suciedad depositada y se comparó con superficies del mismo material sin recubrimiento, esto reveló que el uso de menor cantidad de agua permite incluso una mayor remoción de suciedad depositada sobre las piezas.

Las pruebas de adhesión demostraron que después de haber realizado cierta cantidad de ensayos, el ángulo de contacto permanecía constante con un valor mayor a los 120° sobre las superficies analizadas, lo que indica un anclaje de las nanopartículas sobre los sustratos utilizados, que la cinta adhesiva no fue capaz de retirar. La pérdida de hidrofobicidad durante esta prueba se debe a la disminución de la cantidad de nanopartículas presentes en la superficie de las muestras, aumentando la distancia entre ellas, lo que modificó el arreglo de rugosidad jerárquica.

La resistencia al ataque químico exhibido en las piezas con recubrimiento fue ligeramente mayor que para las piezas sin recubrimiento, este comportamiento se debe a que las superficies superhidrofóbicas utilizadas en la prueba atrasaron el contacto entre los líquidos de prueba y la superficie de los materiales, la penetración del líquido a través del recubrimiento se efectuó en las zonas que presentaban una hidrofobicidad menor debido al recubrimiento no uniforme resultado de utilizar el método de spray-coating.

En los resultados obtenidos a partir de la prueba de resistencia a las manchas se pudo observar que el área de contacto de las gotas después de evaporarse el agua fue menor para las piezas con recubrimiento. Esto se ve reflejado en un aumento de la concentración de colorantes, lo que sugiere una modificación del valor de la tensión superficial y sus componentes polar y de dispersión, lo que provocó la humectación en algún momento determinado de la prueba.

CAPÍTULO 8:

RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

Para complementar este trabajo se recomienda:

- Analizar la degradación del recubrimiento mediante pruebas en condiciones de radiación UV controladas, tomando en cuenta que el recubrimiento se tiene pensado para superficies en exterior.
- Modificar el pretratamiento aplicado a los sustratos antes de la deposición del recubrimiento con el fin de eliminar el uso de HCl de la metodología presentada.
- Modificar la metodología de síntesis y recubrimiento de las nanopartículas de SiO_2 a fin de disminuir la cantidad de capas necesarias para lograr el nivel de superhidrofobicidad.
- Aumentar la escala de aplicación de recubrimiento y presentar un estudio económico del proceso de preparación de las superficies cerámicas, elaboración y deposición del recubrimiento superhidrofóbico.

CAPÍTULO 9:

REFERENCIAS

1. Ozga, I. *et al.* Diagnosis of surface damage induced by air pollution on 20th-century concrete buildings. *Atmos. Environ.* **45**, 4986–4995 (2011).
2. Kumar, A., Staněk, K., Ryparová, P., Hajek, P. & Tywoniak, J. Hydrophobic treatment of wood fibrous thermal insulator by octadecyltrichlorosilane and its influence on hygric properties and resistance against moulds. *Compos. Part B Eng.* **106**, 285–293 (2016).
3. Praveen, A. S., Sarangan, J., Suresh, S. & Channabasappa, B. H. Optimization and erosion wear response of NiCrSiB/WC-Co HVOF coating using Taguchi method. *Ceram. Int.* **42**, 1094–1104 (2016).
4. Askeland, D. R., Fulay, P. P. & Wright, W. J. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. (2013).
5. Wu, X., Silberschmidt, V. V, Hu, Z. & Chen, Z. Surface & Coatings Technology When superhydrophobic coatings are icephobic : Role of surface topology. *Surf. Coat. Technol.* **358**, 207–214 (2019).
6. Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I., Nosonovsky, M. & Sobolev, K. Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 13284–13294 (2013).

7. Barry Carter, C. & Grant Norton, M. *Ceramic materials: Science and engineering. Ceramic Materials: Science and Engineering* (2007).
doi:10.1007/978-0-387-46271-4
8. Wedekind, W., Ruedrich, J. & Siegesmund, S. Natural building stones of Mexico-Tenochtitlán: Their use, weathering and rock properties at the Templo Mayor, Palace Heras Soto and the Metropolitan Cathedral. *Environ. Earth Sci.* **63**, 1787–1798 (2011).
9. Heap, M. J. *et al.* The influence of water on the strength of Neapolitan Yellow Tuff, the most widely used building stone in Naples (Italy). *Bull. Volcanol.* **80**, (2018).
10. Arias Holguín-Veras, P. M. Las rocas ornamentales como material de revestimiento en edificación: reporte sobre estado actual y tendencias. (2015).
11. Noeiaghaei, T., Mukherjee, A., Dhami, N. & Chae, S. R. Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies. *Constr. Build. Mater.* **149**, 575–586 (2017).
12. Junier, P. & Joseph, E. Microbial biotechnology approaches to mitigating the deterioration of construction and heritage materials. *Microb. Biotechnol.* **10**, 1145–1148 (2017).
13. Vidorni, G. *et al.* Air pollution impact on carbonate building stones in Italian urban sites. (2019). doi:10.1140/epjp/i2019-12943-0
14. Arencibia Iglesias, S. R. & Cortiñas Abrahantes, A. Restoration of the Stone Façades of the Alicia Alonso Havana Great Theatre. *Estoa* **5**, 73–78 (2016).

15. Rubio, L. & Bello, A. Evaluación de las características relacionadas con la absorción del agua para diversas piedras de España tratadas con productos de conservación. *Mater. Construcción* **45**, 41–52 (2010).
16. Belfiore, C. M., Barca, D., Bonazza, A. & Comite, V. Application of spectrometric analysis to the identification of pollution sources causing cultural heritage damage. 8848–8859 (2013). doi:10.1007/s11356-013-1810-y
17. Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T. & Ras, R. H. A. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nat. Protoc.* **13**, 1–18 (2018).
18. Wang, P., Yang, Y., Wang, H. & Wang, H. Fabrication of super-robust and nonfluorinated superhydrophobic coating based on diatomaceous earth. *Surf. Coatings Technol.* **362**, 90–96 (2019).
19. Syafiq, A., Pandey, A. K., Balakrishnan, V. & Rahim, N. A. Study on self-cleaning performance and hydrophobicity of TiO₂ / silane coatings. *Pigment Resin Technol.* (2019). doi:10.1108/PRT-02-2018-0010
20. Ebert, D. & Bhushan, B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles. *Langmuir* **28**, 11391–11399 (2012).
21. Li, L., Li, B., Dong, J. & Zhang, J. Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials. *J. Mater. Chem. A* **4**, 13677–13725 (2016).
22. Bell, M. S., Shahraz, A., Fichthorn, K. A. & Borhan, A. Effects of Hierarchical Surface Roughness on Droplet Contact Angle. *Langmuir* **31**, 6752–6762 (2015).

23. Bahgat Radwan, A., Abdullah, A. M. & Alnuaimi, N. A. Recent advances in corrosion resistant superhydrophobic coatings. *Corrosion Reviews* **36**, 127–153 (2018).
24. Berton, S. Caratterizzazione di superfici funzionalizzate di piastrelle ceramiche. (Parma, 2016).
25. Standards, E. EN 828. Adhesives - Wettability - Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid surface. (2013).
26. Zenkiewicz, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Achiev. Mater. Manuf. Engineering* **24**, 137–145 (2007).
27. Fowkes, F. M. Attractive Forces At Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40–52 (1964).
28. Ogihara, H., Xie, J. & Saji, T. Factors determining wettability of superhydrophobic paper prepared by spraying nanoparticle suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **434**, 35–41 (2013).
29. Ogihara, H., Xie, J. & Saji, T. Controlling surface energy of glass substrates to prepare superhydrophobic and transparent films from silica nanoparticle suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **437**, 24–27 (2015).
30. Li, X., Yan, P., Li, H. & Gao, X. Fabrication of Tunable, Stable, and Predictable Superhydrophobic Coatings on Foam Ceramic Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 10095–10103 (2016).
31. Yu, N., Xiao, X., Ye, Z. & Pan, G. Facile preparation of durable superhydrophobic coating with self-cleaning property. *Surf. Coatings Technol.*

- 347**, 199–208 (2018).
32. Lynwood, W Haden, Jr Schwint, I. A. Attapulgitte its properties and applications. *Ind. Eng. Chem.* **59**, 59–69 (1967).
 33. ASTM International, West Conshohocken & PA. ASTM D7490-13, Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements. (2013).
 34. Mohamed, A. M. A., Abdullah, A. M. & Younan, N. A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arab. J. Chem.* **8**, 749–765 (2015).
 35. Passoni, L. *et al.* Multiscale effect of hierarchical self-assembled nanostructures on superhydrophobic surface. *Langmuir* **30**, 13581–13587 (2014).
 36. Xu, P., Coyle, T. W., Pershin, L. & Mostaghimi, J. Fabrication of micro-/nano-structured superhydrophobic ceramic coating with reversible wettability via a novel solution precursor vacuum plasma spray process. *Mater. Des.* **160**, 974–984 (2018).
 37. ASTM International, West Conshohocken & PA. ASTM D3359-17, Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test. (2017).
 38. ISO. ISO 10545-13:2016 Ceramic tiles — Part 13: Determination of chemical resistance. 9 (2016).
 39. ISO. ISO 10545-14:2015 Ceramic tiles — Part 14: Determination of resistance to stains. (2015).
 40. Ruiz-Mercado, G. J., Smith, R. L. & Gonzalez, M. A. Sustainability indicators for

- chemical processes: I. Taxonomy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 2309–2328 (2012).
41. Ruiz-Mercado, G. J., Smith, R. L. & Gonzalez, M. A. Sustainability indicators for chemical processes: II. Data needs. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 2329–2353 (2012).
 42. Pantoja, M., Abenojar, J. & Martinez, M. A. Influence of the type of solvent on the development of superhydrophobicity from silane-based solution containing nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **397**, 87–94 (2017).
 43. Inestroza Zelaya, H. L. Desarrollo de un recubrimiento superhidrofóbico para la generación de superficies cerámicas autolimpiables. (Universidad Autónoma de Nuevo León, 2017).
 44. Syafiq, A., Pandey, A. K., Balakrishnan, V., Shahabuddin, S. & Rahim, N. A. Organic-inorganic composite nanocoatings with superhydrophobicity and thermal stability. *Pigment Resin Technol.* (2018). doi:10.1108/PRT-04-2018-0038
 45. Yu, X. *et al.* SiO₂ nanoparticle-based superhydrophobic spray and multi-functional surfaces by a facile and scalable method. *Ceram. Int.* **45**, 15741–15744 (2019).
 46. Tombesi, A. *et al.* Aerosol-assisted chemical vapour deposition of transparent superhydrophobic film by using mixed functional alkoxysilanes. 1–12 (2019). doi:10.1038/s41598-019-43386-1
 47. Goswami, D., Medda, S. K. & De, G. Superhydrophobic films on glass surface derived from trimethylsilanized silica gel nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3440–3447 (2011).

48. Aravind, P. R. & Soraru, G. D. High surface area methyltriethoxysilane-derived aerogels by ambient pressure drying. *J. Porous Mater.* **18**, 159–165 (2011).
49. Majhy, B., Iqbal, R. & Sen, A. K. Facile fabrication and mechanistic understanding of a transparent reversible superhydrophobic – superhydrophilic surface. *Sci. Rep.* **8**, 1–11 (2018).